

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA



**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE
PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$
($0 \leq x \leq 1$) PARA APLICACIONES
FOTOVOLTAICAS: PROCESO SECUENCIAL
MEDIANTE EVAPORACIÓN Y SELENIZACIÓN**

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas por:

Juan López García

Departamento de Energía

División de Energías Renovables (CIEMAT)

Madrid, Junio 2010



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

Crecimiento y caracterización de películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) para aplicaciones fotovoltaicas: proceso secuencial mediante evaporación y selenización

Memoria presentada por Juan López García para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas
por la Universidad Autónoma de Madrid
Madrid, Junio 2010

Directora:
Dra. Cecilia Guillén Arqueros
División de Energías Renovables
CIEMAT

Tutor:
Dr. Raúl José Martín Palma
Departamento de Física Aplicada
Universidad Autónoma de Madrid

Autor:
Juan López García

Lo más maravilloso de la ciencia es que está viva

Richard P. Feynman

Agradecimientos

Este trabajo de investigación ha sido realizado en el laboratorio de Desarrollo de Materiales y Dispositivos Fotovoltaicos en la División de Energías Renovables del Departamento de Energía del CIEMAT, bajo la dirección de la Dra. Cecilia Guillén Arqueros.

El trabajo presentado ha sido posible gracias a la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). Quisiera agradecer la ayuda y colaboración de algunas personas durante la realización de este trabajo.

Ha sido un privilegio haber podido contar con la ayuda y compañía de un grupo de personas cuyos años de experiencia y dedicación han hecho posible que pudiera adentrarme en el mundo de los materiales fotovoltaicos.

En primer lugar, a la Dra. Cecilia Guillén Arqueros, quien me ha guiado acertadamente durante este tiempo y a quien quiero agradecerle su ayuda y comprensión.

A la Dra. María Teresa Gutiérrez García, por su ayuda e interés en la tesis. Pero sobre todo por transmitirme alegría e ilusión desde que empecé en esto.

Al Dr. José Herrero Rueda, cuyos años de experiencia y trabajo han sentado la base de esta tesis. Gracias por los consejos, las lecciones de física, por haber mantenido siempre el humor que te caracteriza y sobre todo, gracias por darme la oportunidad de seguir en la ciencia.

A Faustino Chenlo, jefe de la División de fotovoltaica del CIEMAT, por la ayuda en tantos temas, por tantas horas de trabajo y esfuerzo para que todo siga adelante.

Al Dr. Raúl José Martín Palma, por aceptar ser mi tutor. Pero sobre todo por haber sido el primero en introducirme en la investigación, por su ayuda y por esos buenos momentos en la UAM.

Quisiera agradecer especialmente a los miembros del tribunal por aceptar la invitación y dedicar un valioso tiempo a la lectura de este trabajo.

Al Dr. Juan Francisco Trigo Escalera, a la Dra. Begoña Asenjo y al Dr. Alberto Bollero, por

sus consejos y ayuda desde que empecé en el CIEMAT. A Enrique Galiano por su apoyo técnico.

Al Servicio de Difracción de Rayos X de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid y en especial a Julián Velázquez, por su eficiencia en la realización de los espectros de rayos X.

Al Centro de Microscopía y Citometría de la Universidad Complutense de Madrid por la realización de medidas de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y de Análisis de Rayos X por Dispersión de Energía (EDAX).

A César Maffiotte por sus medidas de XPS y sus acertados comentarios. A Yolanda Álamo por las medidas de SEM y EDAX y por esas largas horas mirando la pantalla.

Quisiera agradecer muy especialmente a mis compañeros y amigos del CIEMAT, sin los que este trabajo no hubiera sido posible. Gracias de verdad por tantos momentos inolvidables, tantas risas, tantas fiestas y tanta amistad. En especial a los que empezaron conmigo, a Irene por haber sido la mejor amiga y haber estado ahí siempre ayudándome en todo, por tener esa sonrisa permanente, a Pepín por sus horas y horas de paciencia junto a mi mesa (futuro socio del puesto de helados en la playa), por su apoyo y amistad, a Roberto, un tío grande donde los haya, que aunque sea del Barça es majete y además me deja su casa para hacer mis fiestas, a Elia, Cristina, Alberto, a José Montero el más bueno del mundo entero, Sofía, María, Marta, David, Cristóbal, Israel, a Luís el roqueteño de mar más universal, a las gitanas, Henar, Nairobi, Carla, Ana (lentejita), Cecilia...y a muchos más. A los que estuvieron por aquí, Miriam, Alex, Stephani, Chiara. Al Dr. Ignacio Torres por amenizar los momentos con el microondas y por soportar mi ignorancia informática (a ver cuando nos vamos a esquiar), Dra. Rocío Barrio por ser un encanto, a Marina, Nieves, Susana, al Dr. Carlos Sanz por haberme ayudado desde que entré en el CIEMAT. A todos los de biomasa. De verdad, gracias a todos por dejarme conocerlos.

También me gustaría mencionar a Joselo por sus consejos sobre la vida y la espectrofotometría. A José Pedro Silva, por su ayuda en tantos momentos y por ser la mayor enciclopedia viviente en el mundo de la fotovoltaica.

A mis amigos de toda la vida por ser los mejores. A mi gata Lis por pisarme los papeles de la mesa. A mi familia, y sobre todo, a mis padres y mi hermana por apoyarme siempre y por hacerme como soy.

Pero sin duda, a quien más le debo, mi principal soporte y el agradecimiento más especial es para Merche, quien me ha apoyado, me ha cuidado y ha estado a mi lado desde el primer día.

A mis padres, mi hermana y Merche

Índice general

Índice de figuras	v
Índice de tablas	xiii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. CALCOGENUROS SEMICONDUCTORES TERNARIOS Y CUATERNARIOS	1
1.1.1. Propiedades estructurales y composición	1
1.1.2. Estructura electrónica de bandas	7
1.1.3. Propiedades ópticas	10
1.1.4. Propiedades eléctricas	12
1.2. PREPARACIÓN DE CALCOGENUROS SEMICONDUCTORES	15
1.2.1. Métodos directos y métodos secuenciales	16
1.2.1.1. Métodos directos	16
1.2.1.2. Métodos secuenciales	17
1.2.2. Métodos de selenización	18
1.3. APLICACIONES DE LAS CALCOPIRITAS TERNARIAS Y CUATERNARIAS	19
1.3.1. Aplicaciones generales	19
1.3.2. Aplicaciones fotovoltaicas	20
1.3.2.1. Células solares convencionales de absorbente calcopirita	22
1.3.2.2. Otras configuraciones de células basadas en CIS. Células semitranspa- rentes, bifaciales y multiunión	26
1.4. OBJETIVOS Y MOTIVACIÓN	28
2. DETALLES EXPERIMENTALES	29
2.1. PREPARACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS DE $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$	29
2.1.1. Primera etapa: Evaporación secuencial de los precursores metálicos	29
2.1.1.1. Evaporación por haz de electrones	29

2.1.1.2.	Evaporación térmica del Aluminio	33
2.1.2.	Segunda etapa: Incorporación del Selenio en atmósfera controlada o Selenización	34
2.1.3.	Materiales y sustratos utilizados	37
2.1.3.1.	Elementos base	37
2.1.3.2.	sustratos	37
2.1.3.3.	Tratamiento químico con cianuro potásico (KCN)	38
2.2.	CARACTERIZACIÓN DE LAS LÁMINAS PREPARADAS	39
2.2.1.	Topografía y espesor mediante perfilometría	39
2.2.2.	Caracterización estructural mediante Difracción de Rayos X (XRD)	40
2.2.3.	Caracterización óptica mediante espectrofotometría VIS-NIR	42
2.2.3.1.	Medida de la Transmitancia y reflectancia (T y R)	44
2.2.4.	Caracterización de la conductividad eléctrica	45
2.2.4.1.	Medida de resistencia por el Método de las cuatro puntas de contacto	46
2.2.5.	Caracterización morfológica mediante Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	47
2.2.6.	Caracterización composicional	48
2.2.6.1.	Composición global usando Análisis de Dispersión de Energía de Rayos X (EDAX)	48
2.2.6.2.	Composición en volumen mediante Microanálisis por sonda de electrones (EPMA)	48
2.2.6.3.	Distribución en profundidad por medio de Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)	49
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
3.1.	CALIBRACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CRECIMIENTO...	53
3.1.1.	Ajuste del espesor mediante la microbalanza	53
3.1.2.	Distribución del espesor de los precursores metálicos en sustratos de 15x15 cm ²	56
3.1.3.	Estudio y caracterización de los precursores metálicos antes de la selenización	58
3.2.	PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LAS LÁMINAS SELENIZADAS	59
3.2.1.	Estructura de láminas delgadas de CuInSe ₂ (CIS)	59
3.2.1.1.	Influencia de la secuencia de precursores metálicos, el espesor y las condiciones de selenización	59
3.2.1.2.	Efecto del ataque químico con cianuro potásico KCN	66

3.2.1.3.	Influencia de los óxidos conductores transparentes (OCT) como substrato	66
3.2.2.	Estructura de películas delgadas de CuAlSe_2 (CAS)	68
3.2.2.1.	Estudio de la secuencia de precursores metálicos	70
3.2.2.2.	Influencia del espesor y las condiciones de selenización en la for- mación del CuAlSe_2	72
3.2.2.3.	Influencia de los OCT como substratos	74
3.2.3.	Estructura de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ (CIAS)	77
3.2.3.1.	Evolución con la cantidad de Al ($x=\text{Al}/(\text{Al}+\text{In})$) y el espesor del absorbente.	77
3.2.3.2.	Efecto del ataque químico con cianuro potásico KCN	80
3.2.3.3.	Influencia de los OCT como substratos	81
3.3.	COMPOSICIÓN DE LAS LÁMINAS DELGADAS SELENIZADAS	89
3.3.1.	Composición de las láminas delgadas de CuInSe_2 (CIS)	89
3.3.1.1.	Estudio de la secuencia de precursores metálicos, espesor de ab- sorbente y condiciones de selenización	89
3.3.1.2.	Influencia de los OCT como substratos	92
3.3.2.	Composición de las películas delgadas de CuAlSe_2 (CAS)	93
3.3.2.1.	Ajuste de la secuencia de precursores metálicos, espesor y las condiciones de selenización	93
3.3.2.2.	Influencia de los OCT como substratos	94
3.3.3.	Composición de las capas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ (CIAS)	95
3.3.3.1.	Evolución con la cantidad de Al	96
3.3.3.2.	Influencia de los OCT como substratos	97
3.3.3.3.	Análisis mediante XPS	99
3.4.	MORFOLOGÍA DE LAS LÁMINAS SELENIZADAS	109
3.4.1.	Morfología superficial de las películas delgadas de CuInSe_2 (CIS)	109
3.4.1.1.	Estudio de la secuencia de precursores metálicos, el espesor de capa absorbente y las condiciones de selenización	109
3.4.1.2.	Influencia de los OCT como substratos	116
3.4.2.	Morfología superficial de las películas delgadas de CuAlSe_2 (CAS)	117
3.4.2.1.	Influencia de la secuencia de precursores metálicos, el espesor y las condiciones de selenización	117
3.4.2.2.	Efecto de los OCT como substratos	120
3.4.3.	Morfología superficial de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ (CIAS)	123
3.4.3.1.	Evolución con la cantidad de Aluminio	123

3.4.3.2.	Efecto del ataque químico con cianuro potásico KCN	127
3.4.3.3.	Influencia de los OCT como sustratos	127
3.5.	PROPIEDADES ÓPTICAS DE LAS LÁMINAS SELENIZADAS	134
3.5.1.	Propiedades ópticas de películas delgadas de CuInSe ₂ (CIS)	134
3.5.1.1.	Influencia de la secuencia de precursores metálicos, espesor y condiciones de selenización en el compuesto CuInSe ₂	134
3.5.1.2.	Efectos de los sustratos conductores transparentes en láminas de CuInSe ₂	139
3.5.2.	Propiedades ópticas de películas delgadas de CuAlSe ₂ (CAS)	141
3.5.2.1.	Influencia del espesor y las condiciones de selenización	142
3.5.2.2.	Efecto de los OCT como sustratos	143
3.5.3.	Propiedades ópticas de láminas delgadas de CuIn _{1-x} Al _x Se ₂ (CIAS) . . .	146
3.5.3.1.	Evolución con la cantidad de Al, el espesor y las condiciones de selenización.	146
3.5.3.2.	Influencia de los OCT como sustratos de láminas delgadas de CIAS	150
3.6.	PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LAS LÁMINAS SELENIZADAS	153
3.6.1.	Propiedades eléctricas de láminas delgadas de CuInSe ₂ (CIS).	153
3.6.1.1.	Optimización de la secuencia de precursores metálicos, el espesor del absorbente y las condiciones de selenización	153
3.6.2.	Propiedades eléctricas de películas delgadas de CuAlSe ₂ (CAS).	155
3.6.2.1.	Estudio de la secuencia precursora, el espesor y las condiciones de selenización	155
3.6.3.	Propiedades eléctricas de capas delgadas de CuIn _{1-x} Al _x Se ₂ (CIAS). . . .	157
3.6.3.1.	Evolución con la cantidad de Al	157
3.6.4.	Influencia de los OCT como sustratos	158
4.	CONCLUSIONES	161
	Bibliografía	165

Índice de figuras

1.1. Esquema de la celda unidad de la estructura calcopirita	2
1.2. Diagrama de fase pseudobinarios (a) $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ y (b) $\text{Cu}_2\text{Se-Al}_2\text{Se}_3$	4
1.3. Diagrama de fase del sistema $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$, con $0 \leq x \leq 1$	6
1.4. Diagrama de bandas de (a) los compuestos calcopirita generales I-III-VI ₂ , (b) del CuInSe_2 y (c) del CuAlSe_2	8
1.5. Esquema del desdoblamiento de niveles de la banda de valencia en compuestos calcopirita. Las indicaciones \perp y $//$ indican que la transición es permitida para la luz polarizada perpendicular y paralela a los ejes ópticos c respectivamente. . .	9
1.6. Esquema de la configuración básica de una célula solar de lámina delgada basada en CIGS.	22
1.7. Diseños de células solares de lámina delgada basada en CIS (a) usando un contacto posterior de OCT tipo n^+ alternativo a la capa fina de Mo metálico, (b) con configuración de célula solar bifacial, y (c) multiunión de cuatro terminales (célula tandem).	26
2.1. Interior de la cámara de vacío	31
2.2. Esquema del sistema de evaporación con cañón de electrones	32
2.3. Esquema de la caja de grafito parcialmente cerrada empleada en la selenización .	35
2.4. Perfil de tiempo-temperatura utilizado en la selenización	36
2.5. Reflexión de Bragg	41
2.6. Diagrama esquemático de los niveles electrónicos de un átomo a) en su estado inicial, b) para el proceso de emisión XPS y c) del proceso de relajación que conlleva la emisión de un electrón Auger.	50
3.1. Comparación entre el espesor medido por la microbalanza y sobre el substrato para el cobre.	55

3.2. Comparación entre el espesor medido por la microbalanza y sobre el substrato para el Indio.	55
3.3. Comparación entre el espesor medido por la microbalanza y sobre el substrato para el Aluminio.	56
3.4. Representación tridimensional de la distribución del espesor de una capa de Cobre con valor promedio a) 655Å b) 1067Å	57
3.5. Representación tridimensional de la distribución del espesor de una capa de Aluminio con valor promedio a) 611Å b) 920Å	57
3.6. Representación tridimensional de la distribución del espesor de una capa de Indio con valor promedio a) 1150Å b) 2110Å	58
3.7. Diagramas de difracción de rayos X de muestras de CuInSe ₂ de 1.1μm de espesor, secuencias de precursores metálicos SLG/In/Cu y SLG/In/Cu/In y selenizadas con 150 y 120 mg de Se respectivamente.	60
3.8. Intensidad del pico (112), I(112), en cuentas por segundo a) y grado de orientación preferencial en el plano (112) b) de láminas delgadas de CIS en función de la cantidad de Se aportada en la selenización para varias secuencias precursoras metálicas.	61
3.9. Difractogramas de muestras de CIS selenizadas a 450°C con varias cantidades de Se.	62
3.10. Intensidad I(112) a), factor de orientación preferencial en el plano (112), F(112), b) anchura a mitad de altura FWHM(112)(°) c) y tamaño medio de cristal en el plano (112), S(nm), d) en función del espesor de láminas de CIS selenizadas con varias cantidades de Se a 450°C.	64
3.11. Tamaño medio de cristal S(nm) y orientación en el plano (112), F(112) de películas delgadas de CIS selenizadas a diferentes temperaturas.	65
3.12. Diagrama de difracción de rayos X de una película delgada de 1.1μm-CuInSe ₂ con secuencia a) In/Cu/In y b) In/Cu selenizadas con 120 mg de Se antes y después del ataque químico con cianuro potásico KCN.	66
3.13. Difractograma de películas delgadas de CuInSe ₂ de 1.1μm de espesor depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto por capas de ITO y AZO, selenizadas con 120 mg de Se.	67
3.14. Detalle del pico (112) obtenido de los espectros de difracción de muestras de CIS depositadas sobre vidrio y OCT.	68
3.15. Espectro de difracción de rayos X de láminas metálicas precursoras con diferentes secuencias de evaporación de 2,3,4,9 y 10 capas, selenizadas con 240 y 120 mg de Se para obtener películas de CAS de a) 0.5-0.6μm y b) 1.1μm, respectivamente. .	70

3.16. Diagramas de difracción de láminas delgadas de CAS de varios espesores evaporadas sobre vidrio con secuencia Al/Cu/Al y selenizadas con dos cantidades de Se.	72
3.17. Diagrama de difracción de películas delgadas de CAS de $1.1\mu\text{m}$ de espesor con diferente composición (determinada por EDAX) depositadas sobre vidrio y selenizadas con 240 mg de Se.	73
3.18. Espectros de difracción de muestras de CuAlSe_2 con secuencia precursora Al/Cu/Al y espesor $0.6\mu\text{m}$ obtenidas sobre sustratos de vidrio sin recubrir, recubierto por ITO y AZO después de calentar con 120 y 240 mg de Se.	74
3.19. Espectros de difracción de muestras de CuAlSe_2 con secuencia precursora SLG/Al/Cu/Al de $1.1\mu\text{m}$ y SLG/Al/Cu/Al/Al/Cu/Al de $1.2\mu\text{m}$ de espesor, obtenidas sobre sustratos de vidrio sin recubrir, recubierto por ITO y AZO después de calentar con 120 y 240 mg de Se.	75
3.20. Detalle del pico (112) de láminas delgadas de CAS sobre vidrio y OCT.	76
3.21. Detalle del diagrama de difracción de rayos X en el entorno del pico (112) para muestras de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ sobre vidrio con varios x para a) $\approx 0.6\mu\text{m}$ y b) $\approx 1.1\mu\text{m}$ de espesor.	78
3.22. Tamaño medio de cristal S(nm) a) y factor de orientación F(112) b) de películas delgadas de CIAS de distintos espesores depositadas sobre vidrio.	79
3.23. variación en los parámetros de red $a(\text{\AA})$ y $c(\text{\AA})$ con el contenido de Al de muestras de CIAS de varios espesores sobre vidrio.	80
3.24. Espectro de difracción de películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ de $1.1\mu\text{m}$ para a) $x \approx 0,61$ y b) $x \approx 0,29$ antes y después del ataque químico con KCN.	81
3.25. Difractograma de películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ de $1.1\mu\text{m}$ de espesor con $x \approx 0,61$ depositadas sobre vidrio sin recubrir y recubierto por capas de ITO y AZO.	82
3.26. Detalle del pico (112) para muestras de CIAS de varios espesores y cantidades de Al sobre sustratos de SLG, ITO y AZO.	83
3.27. Detalle del pico (112) de muestras depositadas sobre vidrio y OCT de a) CIS y CAS de $1.1\mu\text{m}$ y b) CIAS con dos valores de x.	84
3.28. Evolución de los parámetros de red $a(\text{\AA})$ y $c(\text{\AA})$ de láminas de CIAS de $1.1\mu\text{m}$ sobre vidrios recubiertos con OCT.	84
3.29. Tamaño medio de cristal S(nm) a) y factor de orientación preferencial en el plano (112) F(112) b) de películas delgadas de CIAS depositadas sobre vidrio y vidrio recubierto con OCT.	85

3.30. Composición atómica (%) de láminas delgadas de CuInSe ₂ con secuencia SLG/In/Cu/In en función de la cantidad de Se(mg).	90
3.31. Composición atómica (%) de láminas delgadas de CuInSe ₂ con secuencia SLG/In/Cu/In en función del espesor a) antes y b) después del ataque químico con KCN.	91
3.32. Espectro completo de XPS en a) la superficie y b) en el volumen (240 nm de profundidad) de una lámina de 1.1μm-CuIn _{0,2} Al _{0,8} Se ₂ selenizada a 500°C con 240 mg de Se.	99
3.33. Evolución en profundidad de los datos de composición obtenidos mediante XPS de películas de CIAS depositadas sobre a) vidrio desnudo y b) sobre sustratos recubiertos con ITO.	100
3.34. Perfil de profundidad obtenido por XPS de la proporción de oxígeno en láminas delgadas de CIAS depositadas en sustratos de SLG desnudos y recubiertos con ITO.	101
3.35. Señales de XPS de una muestra de 0.6μm-CuIn _{0,1} Al _{0,9} Se ₂ /SLG analizada en la superficie, el volumen y la región de la intercara con el vidrio.	102
3.36. Espectro de XPS en la región del volumen de láminas delgadas de CIAS con dos espesores y cantidades de Al (x) depositadas en SLG desnudo y recubierto con ITO.102	
3.37. Espectro de XPS de la intercara entre la película de CIAS y el OCT para dos espesores y valores de x.	103
3.38. Espectro Auger del In correspondiente a la transición In MNN de regiones en el volumen de láminas delgadas de CIAS depositadas sobre vidrio desnudo y sobre ITO.	105
3.39. Espectros de XPS de la superficie de una película delgada de 1.1μm-CIAS con x=0.8 depositada sobre ITO.	106
3.40. Espectro de XPS característico de una lámina delgada de 1.1μm-CIAS depositada sobre SLG en la región de la intercara entre el SLG/CIAS.	107
3.41. Espectro de XPS característico de una lámina delgada de 1.1μm-CIAS depositadas sobre vidrio recubierto con ITO en la región de la intercara entre el ITO/CIAS. .	108
3.42. Imágenes SEM de la sección transversal y perfil de rugosidad de una bicapa SLG/In/Cu a)antes y b)después de selenizar a 450°C resultando en una película de ~1.1μm-CIS.	109
3.43. Micrografías SEM de láminas delgadas de 1.1μm-CuInSe ₂ depositadas sobre vidrio con secuencia SLG/In/Cu a) sin ataque de KCN, b) con KCN y con estructura SLG/In/Cu/In c) sin ataque químico de KCN y d) con KCN.	111

3.44. Sección transversal de películas delgadas de CuInSe_2 a) de $\sim 2.2\mu\text{m}$ de espesor con secuencia SLG/In/Cu/In, b) de $\sim 1.1\mu\text{m}$ y c) $\sim 1.1\mu\text{m}$ de espesor con secuencia SLG/In/Cu obtenidas por SEM.	112
3.45. Imágenes SEM de láminas delgadas de CuInSe_2 con secuencia SLG/In/Cu/In de a) $\sim 0.7\mu\text{m}$ de espesor con 120 mg de Se b) $\sim 1.2\mu\text{m}$ con 120 mg de Se, c) $\sim 2.0\mu\text{m}$ con 180 mg de Se d) $\sim 2.2\mu\text{m}$ con 180 mg de Se, e) $\sim 1.2\mu\text{m}$ con 120 mg de Se después del ataque químico con KCN y f) $1.1\mu\text{m}$ con 240 mg de Se.	114
3.46. Perfiles de rugosidad de las láminas delgadas de CuInSe_2 de la figura 3.45 con secuencia SLG/In/Cu/In de a) $\sim 0.7\mu\text{m}$ de espesor con 120 mg de Se b) $\sim 1.2\mu\text{m}$ con 120 mg de Se, c) $\sim 2.0\mu\text{m}$ con 180 mg de Se d) $\sim 2.2\mu\text{m}$ con 180 mg de Se, e) $\sim 1.2\mu\text{m}$ con 120 mg de Se después del ataque químico con KCN y f) $1.1\mu\text{m}$ con 240 mg de Se.	115
3.47. Micrografías SEM de láminas delgadas de $1.1\mu\text{m}$ - CuInSe_2 depositadas sobre vidrio a) sin recubrir, b) recubierto con ITO y c) con AZO.	116
3.48. Imágenes SEM de capas metálicas precursoras con secuencia a) SLG/Al/Cu, b) SLG/Cu/Al, c) SLG/Al/Cu/Al, y d) SLG/Al/Cu/...Al/Cu (10 capas), selenizadas a 500°C con 240 mg de Se para obtener láminas de CAS de $0.6\mu\text{m}$ de espesor, aproximadamente.	118
3.49. Imágenes SEM de capas metálicas precursoras con secuencia SLG/Al/Cu/Al selenizadas a 500°C para obtener láminas de CAS de a) $0.6\mu\text{m}$ de espesor con 120 mg de Se, b) $0.6\mu\text{m}$ con 240 mg de Se, c) $1.1\mu\text{m}$ con 120 mg de Se y d) $1.1\mu\text{m}$ con 240 mg de Se.	119
3.50. Micrografías SEM de láminas delgadas de $0.6\mu\text{m}$ - CuAlSe_2 depositadas sobre vidrio a) desnudo, b) recubierto con ITO y c) con AZO.	120
3.51. Micrografías SEM de láminas delgadas de CuAlSe_2 de $\sim 1.1\mu\text{m}$ de espesor depositadas sobre vidrio a) desnudo y b) recubierto con ITO, y de $\sim 1.2\mu\text{m}$ con secuencia SLG/Al/Cu/Al/Al/Cu/Al c) sobre vidrio sin recubrir y d) recubierto con ITO.	122
3.52. Imágenes SEM de la evolución de la morfología superficial de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ de $0.6\mu\text{m}$ de espesor para varios valores de x: a) $x=0.00$, b) $x=0.22$, c) $x=0.33$, d) $x=0.46$, e) $x=0.70$ y f) $x=0.90$	124
3.53. Imágenes SEM de la evolución de la morfología superficial de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ de $1.1\mu\text{m}$ de espesor para varios valores de x: a) $x=0.00$, b) $x=0.20$, c) $x=0.30$, d) $x=0.61$, e) $x=0.80$ y f) $x=1.00$	125
3.54. Imágenes SEM de películas delgadas de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{Se}_2$ de $1.1\mu\text{m}$ de espesor a) antes y b) después del ataque químico con cianuro potásico.	127

3.55. Imágenes SEM de capas delgadas de $1.1\mu\text{m}-\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ con $x=0.80$ sobre a) SLG desnudo, b) SLG/ITO, c) sección transversal de la muestra anterior, y con $x=0.61$ sobre d) SLG desnudo, e) SLG/ITO y f) SLG/AZO.	128
3.56. Micrografías SEM de capas delgadas de $0.6\mu\text{m}-\text{CuIn}_{0.78}\text{Al}_{0.22}\text{Se}_2$ sobre a) SLG desnudo, b) SLG/ITO, c) SLG/AZO.	131
3.57. Micrografías SEM de la sección transversal de capas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ sobre SLG/AZO de a) $1.1\mu\text{m}$ de espesor, secuencia SLG/In/Cu/Al/In y $x=0.20$, b) $1.2\mu\text{m}$ de espesor, doble secuencia SLG/In/Cu/Al/In y $x=0.25$ y c) una vista más detallada de la muestra a).	132
3.58. Imágenes SEM de películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ sobre SLG/AZO de a) $0.6\mu\text{m}$, b) $1.2\mu\text{m}$ de espesor (con secuencia SLG/In/Cu/Al/In/In/Cu/Al/In) y las secciones transversales de a) y b), respectivamente.	133
3.59. Espectro de transmisión y reflexión antes y después del ataque con KCN para una lámina de CIS selenizada a 450°C de $1.1\mu\text{m}$ de espesor.	135
3.60. Representación de $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón incidente para láminas de CIS/SLG selenizadas con 120 mg de Se de a) $1.1\mu\text{m}$ y b) $2.1\mu\text{m}$ con varias secuencias precursoras antes y después del ataque químico con KCN	136
3.61. Anchura de la banda prohibida E_g (eV) en función de la cantidad de Se (mg) para muestras de CIS con varios espesores y secuencias precursoras metálicas a) antes y b) después del ataque químico con KCN.	137
3.62. Coeficiente de absorción $\alpha(\text{cm}^{-1})$ en función de la energía del fotón incidente para muestras de CIS/SLG entre $1.1-1.3\mu\text{m}$ de espesor selenizadas con varias cantidades de Se.	137
3.63. Representación de $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón incidente para láminas de CIS/SLG selenizadas con la cantidad óptima de Se a 450°C con varios espesores a) antes y b) después del tratamiento químico con KCN.	138
3.64. Energía del gap en función del espesor de las películas de CIS selenizadas con 120 mg de Se a 450°C	139
3.65. Energía del gap en función de la cantidad de Se para diferentes temperaturas de selenización de láminas de CIS	140
3.66. Transmisión óptica $T(\%)$ vs longitud de onda del fotón incidente para películas delgadas de CuInSe_2 depositadas con dos espesores a) y para los substratos correspondientes b).	140
3.67. $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para muestras de $1.1\mu\text{m}-\text{CuInSe}_2$ sobre substratos de vidrio con y sin OCT.	141

3.68. Curvas de transmisión y reflexión T, R (%) para capas metálicas precursoras depositadas sobre SLG selenizadas con varias cantidades de Se a 500°C para obtener películas delgadas de CuAlSe_2 con varios espesores.	142
3.69. $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para capas metálicas precursoras depositadas sobre SLG selenizadas con varias cantidades de Se para obtener películas delgadas de CuAlSe_2 con varios espesores.	143
3.70. Transmisión T (%) en función de la longitud de onda (nm) para capas metálicas precursoras de diferente espesor, depositadas en varios sustratos y selenizadas con dos cantidades de Se.	144
3.71. $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para muestras de CuAlSe_2 con secuencia precursora Al/Cu/Al y espesores $0.6\mu\text{m}$ y $1.1\mu\text{m}$ obtenidas sobre sustratos de vidrio con y sin OCT. . .	144
3.72. Energía de gap en función del espesor de muestras de CuAlSe_2 obtenidas sobre SLG con y sin OCT selenizadas con la cantidad adecuada de Se.	145
3.73. Curvas de transmisión T (%) en función de la cantidad de Al ($x=\text{Al}/(\text{Al}+\text{In})$) para láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ de espesor a) $0.6\mu\text{m}$ y b) $1.1\mu\text{m}$	146
3.74. $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ en función de la cantidad de Al ($x=\text{Al}/(\text{Al}+\text{In})$) para láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2/\text{SLG}$ con espesor a) $0.6\mu\text{m}$ y b) $1.1\mu\text{m}$	147
3.75. Evolución de la energía de gap E_g de muestras de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ de varios espesores con la cantidad de Al. La línea es un ajuste a los datos de la ecuación 3.3.	148
3.76. Curva de transmisión óptica de láminas delgadas de CIAS con varios espesores y cantidades de Al antes y después del tratamiento químico con KCN.	149
3.77. Transmisión óptica T (%) de láminas delgadas de $0.6\mu\text{m}$ -CIAS depositadas sobre SLG recubierto con ITO y AZO.	150
3.78. $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de láminas delgadas de $0.6\mu\text{m}$ - $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ sobre vidrio recubierto con y sin OCT.	151
3.79. $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de láminas delgadas de $1.1\mu\text{m}$ - $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ sobre vidrio recubierto con ITO y AZO.	151
3.80. Evolución de la energía de gap E_g de muestras de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ depositadas en SLG con y sin OCT en función de la cantidad de Al para espesores de absorbente de a) $0.6\mu\text{m}$ y b) $1.1\mu\text{m}$. La línea es un ajuste de los datos a la ecuación 3.3. . . .	152
3.81. Resistividad en función del espesor de láminas de CIS.	154
3.82. Evolución de la resistividad con la temperatura de selenización.	155
3.83. Curva I-V de láminas delgadas de CIS y CAS con diferentes espesores depositadas sobre ITO.	159
3.84. Curva I-V de películas delgadas de CIS y CAS de $0.6\mu\text{m}$ de espesor evaporadas sobre AZO y selenizadas a 500°C con dos cantidades de Se.	159

Índice de tablas

1.1. Defectos estructurales más relevantes en el CIS según la energía de formación . .	13
1.2. candidatos para aleaciones cuaternarias	23
1.3. Eficiencias terrestres de células y submódulos medidas bajo el espectro global AM 1.5 (1000 W/m ²) a 25°C	24
1.4. Mayores eficiencias de células solares para diferentes aleaciones de capa absorbente	25
1.5. Estimación de los límites de eficiencia termodinámicos para luz solar no concen- trada y las energías de gap óptimas	28
2.1. Nomenclatura espectroscópica de los niveles atómicos	51
3.1. Ángulo de difracción, $2\theta(^{\circ})$, distancia interplanar correspondiente, $d(\text{\AA})$, inten- sidad relativa con respecto al pico observado cerca del pico (112), I_r , y tamaño medio de cristal, $S(\text{nm})$, para películas delgadas de CIAS de $1.1\mu\text{m}$ de espesor aproximado sobre vidrio y OCT.	87
3.2. Ángulo de difracción, $2\theta(^{\circ})$, distancia interplanar correspondiente, $d(\text{\AA})$, inten- sidad relativa con respecto al pico observado cerca del pico (112), I_r , y tamaño medio de cristal, $S(\text{nm})$, para películas delgadas de CIAS de $0.6\mu\text{m}$ de espesor aproximado sobre vidrio y OCT.	88
3.3. Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, secuencia de precursores metálicos, cantidad de Se, composi- ción atómica (%) y variación de las relaciones atómicas de láminas delgadas de CuInSe_2	89
3.4. Influencia del espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$ en la variación de las relaciones atómicas de láminas delgadas de CuInSe_2 con secuencia SLG/In/Cu/In.	91
3.5. Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, secuencia de precursores metálicos, cantidad de Se, composi- ción atómica (%) y variación de las relaciones atómicas de láminas delgadas de CuInSe_2 atacadas químicamente con KCN	91

3.6. Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, cantidad de Se y variación de las relaciones atómicas de láminas delgadas de CuInSe_2 con secuencia SLG/In/Cu/In después del tratamiento químico con KCN.	92
3.7. Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, cantidad de Se y variación de las relaciones atómicas de láminas delgadas de CuInSe_2 con secuencia SLG/In/Cu/In depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto con OCT medidas con EDAX.	92
3.8. Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, cantidad de Se y variación de las relaciones atómicas de láminas delgadas de CuInSe_2 con secuencia SLG/In/Cu/In depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto con OCT medidas con EPMA.	93
3.9. Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, secuencia, cantidad de Se y variación de la composición y de las relaciones atómicas de capas Cu-Al selenizadas a 500°C para obtener láminas de CAS de varios espesores medidas con EDAX.	94
3.10. Datos de la cantidad de Se (mg) aportada durante la selenización, espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$ e incorporación de Se ($\text{Se}(\% \text{at})/(\text{Cu}(\% \text{at}) + \text{Al}(\% \text{at}))$) de láminas delgadas de CuAlSe_2 depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto con ITO y AZO.	95
3.11. Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, $x = \text{Al}/(\text{Al} + \text{In})$ y composición atómica de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ depositadas sobre SLG.	96
3.12. Datos de la cantidad de Se (mg) aportada durante la selenización, espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$ y composición atómica de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto con ITO y AZO.	97
3.13. Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, secuencia de precursores metálicos, cantidad de Se y valor medio de la rugosidad aritmética de láminas delgadas de CuInSe_2 antes y después del ataque químico con KCN	110
3.14. Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, cantidad de Se y valor medio de la rugosidad aritmética de láminas delgadas de CuInSe_2 con secuencia SLG/In/Cu/In antes y después del ataque químico con KCN	113
3.15. Estructura, espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, cantidad de Se (mg) y valor medio de la rugosidad aritmética \overline{R}_a (nm) de láminas delgadas de CuInSe_2 depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto con ITO y AZO.	117
3.16. Estructura, secuencia del absorbente, espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, cantidad de Se (mg) y valor medio de la rugosidad aritmética \overline{R}_a (nm) de láminas delgadas de CuAlSe_2 depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto con ITO y AZO.	121
3.17. Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, $x = \text{Al}/(\text{Al} + \text{In})$ y valor medio de la rugosidad aritmética \overline{R}_a (nm) de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ con secuencia SLG/In/Cu/Al/In depositadas sobre SLG.	126

3.18. Estructura, secuencia del absorbente, espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, cantidad de Se (mg), Al/(Al+In) y valor medio de la rugosidad aritmética $\overline{R}_a(\text{nm})$ de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto con ITO y AZO.	130
3.19. Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, secuencia de precursores metálicos, cantidad de Se (mg) y resistividad $\rho(\Omega\text{cm})$ de láminas delgadas de CuInSe_2 antes y después del ataque con KCN.	154
3.20. Datos de la resistencia laminar R (Ω/sq) de capas delgadas precursoras de Cu y Al selenizadas con varias cantidades de Se (mg) a 500°C para obtener láminas de CuAlSe_2 de varios espesores $t(\pm 0.1\mu\text{m})$.	156
3.21. Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, $x=\text{Al}/(\text{Al}+\text{In})$ y resistividad de láminas delgadas de CIAS depositadas sobre SLG.	157

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. CALCOGENUROS SEMICONDUCTORES TERNARIOS Y CUATERNARIOS: CALCOPIRITAS $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)

Los calcógenos son los elementos que forman el grupo 16 de la tabla periódica, oxígeno (O), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te) y polonio (Po). La mezcla de uno o varios calcógenos (excluyendo el oxígeno y el polonio, debido a la ausencia de un isótopo estable y su alta radiactividad) y elementos más electropositivos forman los calcogenuros, que son un conjunto de materiales binarios, ternarios y cuaternarios (incluso pueden tener más componentes) con diversas propiedades y un amplio abanico de aplicaciones (óptica no lineal, comunicaciones ópticas, sensores, etc.) entre las que destacan con interés las aplicaciones fotovoltaicas. Dentro de esta gran familia se encuentran los calcogenuros ternarios I-III-VI₂ (I = Cu y Ag, III = In, Ga, Al y Tl y VI = Se, S y Te), también llamados calcopiritas (debido a su estructura cristalina predominante), que constituyen un grupo de semiconductores con importantes propiedades ópticas, eléctricas y estructurales. Destacar entre estos materiales a los ternarios basados en Cu: CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuAlSe_2 , CuInS_2 , CuAlS_2 , CuInTe_2 y CuGaTe_2 . Entre todos ellos, el seleniuro de cobre e indio (CuInSe_2 o CIS) y sus aleaciones con Al (Cu(In, Al)Se_2) han sido el objeto de estudio principal de esta tesis.

1.1.1. Propiedades estructurales y composición

La estructura cristalina ternaria calcopirita forma parte del grupo espacial D_{2d}^{12} (ocho átomos por celda primitiva unidad), la cual es una superred de la estructura zincblenda (ZnS) T_d^2 (dos átomos por celda primitiva unidad) mediante el duplicado de su celda unidad a lo largo del eje

z que se convierte en el eje c de la estructura calcopirita (figura 1.1).

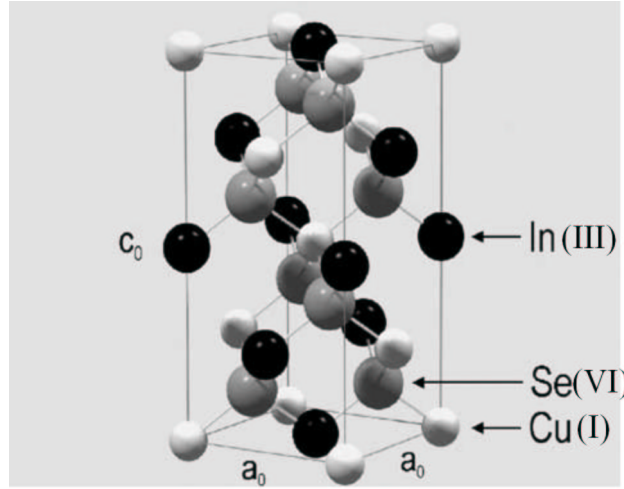


Figura 1.1: Esquema de la celda unidad de la estructura calcopirita[1]

Cada anión del grupo VI está coordinado a dos cationes del grupo I y dos del grupo III, mientras que cada catión está tetraédricamente coordinado a cuatro aniones[2]. La coordinación tetraédrica implica que el enlace es principalmente covalente con enlaces híbridos sp^3 , aunque también hay presente algún carácter iónico ya que los cationes son diferentes [3]. Los compuestos I-III- VI_2 pueden considerarse como los análogos ternarios de los compuestos binarios II-VI. Uno puede definir un binario análogo a cada ternario (I-III- VI_2) cogiendo el catión que está situado en la tabla periódica entre el átomo I y el III. Así por ejemplo, el $Zn_{0,5}Cd_{0,5}Se$ es el binario análogo del $CuInSe_2$ o el $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Se$ el binario análogo del $CuAlSe_2$ [4]. La estructura calcopirita presenta tres diferencias importantes con respecto a la estructura zincblenda:

1. Hay dos cationes diferentes ocupando subredes distintas, lo que conduce a la existencia de dos tipos de enlaces químicos con los vecinos más cercanos, I-VI y III-VI de desigual longitud. Así, empezando por el átomo del grupo I y trasladándonos en la dirección vertical a intervalos de $c/2$ encontramos la secuencia de átomos I-III-I-III..., mientras que moviéndonos horizontalmente con un intervalo a , tenemos la secuencia I-I-I...
2. La celda unidad está tetragonalmente distorsionada con un parámetro de distorsión $\eta = c/2a \neq 1$
3. Los aniones están desplazados de su posición tetraédrica ideal por una cantidad u de aproximadamente $1/4$ que depende del compuesto específico[4]. Debido a esto y a la alternancia en los enlaces I-VI y III-VI, el anión VI adopta una posición de equilibrio más próxima a

un par de cationes que a otro, es decir, se producen unas longitudes de enlace desiguales $R_{I-VI} \neq R_{III-VI}$ donde:

$$R_{I-VI} = a[u^2 + (1 + \eta^2)/16]^{1/2} \quad (1.1)$$

y

$$R_{III-VI} = a[(u - \frac{1}{2})^2 + (1 + \eta^2)/16]^{1/2} \quad (1.2)$$

corresponden a las longitudes de enlace de los vecinos más próximos y a , la constante de red[4].

Son estas diferencias estructurales (η, u) y químicas ($I \neq III$) las que hacen que los semiconductores I-III-VI₂ presenten un rango de propiedades más amplio y rico que el de sus análogos binarios zincblenda. De este modo, por ejemplo, tienen una mayor tolerancia estructural en un amplio rango de composición fuera de la estequiometría, un amplio margen de energías de gap y facilidad para formar varias soluciones sólidas y acomodar diferentes dopantes[2].

Existen otras fases cristalinas mucho menos estables que la calcopirita en los compuestos ternarios basados en Cu, como son la estructura espinela[5][6] y la esfalerita[7]. La composición general de la estructura espinela es AB_2O_4 que cristaliza en el sistema cúbico, con los aniones O formando una red cúbica centrada en las caras y los cationes A y B ocupando algunas o todas las posiciones octaédricas y tetraédricas en la red. A y B pueden ser numerosos metales, incluyendo Mg, Zn, Fe, Mg, Cu, Al, Cr, Ti, etc. Aunque el anión es normalmente oxígeno, existen estructuras de este tipo para los calcogenuros[8][9]. La fase esfalerita es más común y es una forma desordenada de la calcopirita, que se caracteriza por una localización atómica aleatoria sobre la subred catiónica. Es decir, en la fase esfalerita no existe diferenciación entre los cationes[10].

Es posible la sustitución parcial de uno de los átomos por otro, obteniéndose nuevas fases coordinadas tetraédricamente conteniendo más de 3 componentes[11]. La sustitución parcial de In por Al en el CIS, $Cu(In,Al)Se_2$, da lugar a parámetros de red más pequeños debido al menor tamaño de los átomos de Al.

Los diagramas de fases pseudobinarios de los compuestos I-III-VI₂ han sido estudiados por varios autores a partir de los correspondientes binarios I₂-VI y III₂-VI₃ [9][12][13][14][15][11], observándose un cierto rango de composiciones alrededor del 50 % en el que puede existir la fase calcopirita. El diagrama de fase pseudobinario $Cu_2Se-In_2Se_3$ y el pseudobinario $Cu_2Se-Al_2Se_3$ se muestran en las figuras 1.2(a) y 1.2(b). El primero fue publicado por primera vez por Palatnik y

Rogacheva[12].

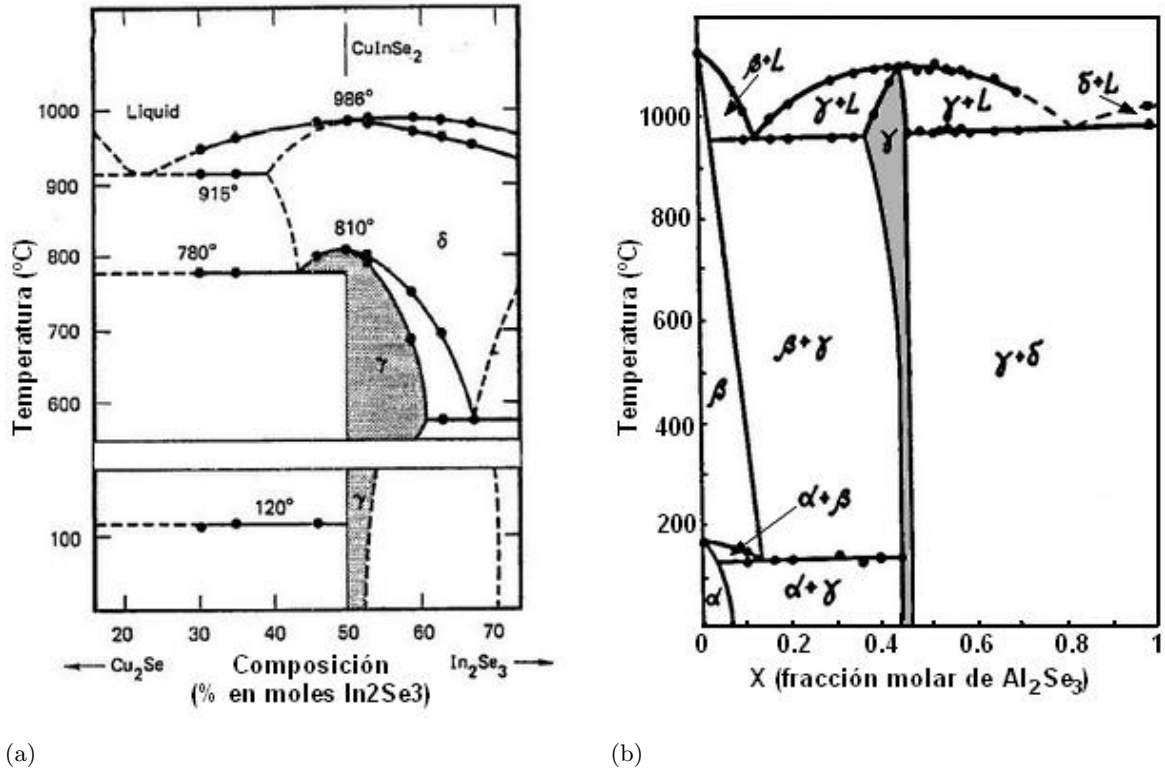


Figura 1.2: Diagramas de fase pseudobinarios (a) $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ [12] y (b) $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Al}_2\text{Se}_3$ [13]

El CuInSe_2 cristaliza en la fase calcopirita γ a temperaturas por debajo de los 810°C aproximadamente, aunque una segunda transformación de fase sin caracterizar se ha observado a 665°C. Por encima de 810°C es estable en otra fase sólida con la estructura de la zincblenda o esfalerita δ (se produce la llamada transición orden-desorden de la fase calcopirita a la esfalerita), fundiendo a 986°C. Una peculiaridad del CuInSe_2 es la tendencia de las composiciones medias de las películas depositadas a recaer a lo largo de una línea de composición pseudobinaria conectando los compuestos Cu_2Se y In_2Se_3 en el diagrama de fases ternario Cu-In-Se. Sin embargo, se ha visto que las películas estequiométricas o ligeramente ricas en In son mono fase con el CuInSe_2 como única fase mientras que las láminas ricas en cobre presentan dos fases $\text{Cu}_2\text{Se}+\text{CuInSe}_2$ [16]. Esta ligera solubilidad sólida entre los compuestos Cu_2Se y CuInSe_2 no se incluía en el diagrama de fases de Palatnik et al.

Se han descrito un cierto número de compuestos ternarios para el sistema Cu-In-Se que recaen sobre la línea pseudobinaria $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$. Las fórmulas químicas de los compuestos

considerados estables son: $CuIn_3Se_5$ [17], $CuIn_5Se_8$ [18] y $Cu_{13}In_3Se_{11}$ [19]. A menudo se consideran como compuestos de defectos o vacantes ordenados (ODC o OVC) de la calcopirita CIS. La baja energía de formación del par de defectos ($2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+}$) puede explicar la existencia de una de esta serie de compuestos ternarios con grandes rangos de homogeneidad a lo largo de la sección $Cu_2Se - In_2Se_3$ [18]. Además, existen otros muchos compuestos metaestables, entre los que destacan el $Cu_2In_4Se_7$ [20], $Cu_3In_5Se_9$ [21] y el Cu_5InSe_4 [22].

La desviación de la composición ideal en los compuestos ternarios calcopiritas puede ser descrita mediante dos parámetros: la desviación de la molecularidad Δm y la desviación de la estequiometría Δs , que vienen definidos como [23]:

$$\Delta m = \frac{[I]}{[III]} - 1 \quad (1.3)$$

$$\Delta s = \frac{2[VI]}{[I] + 3[III]} - 1 \quad (1.4)$$

donde [I], [III] y [VI] son las concentraciones de los átomos de dichas familias, en nuestro caso del Cu, In ó Al y Se, respectivamente. La composición ideal I-III-VI₂ correspondería a unos valores $\Delta m = 0$ y $\Delta s = 0$ (I:III:VI=25:25:50 %at). Un valor mayor que cero de Δm puede llevar a esos materiales a un estado degenerado a causa de la gran cantidad de aceptores presentes. En ese caso, los estados superiores de la banda de valencia están casi completamente ocupados por huecos y el nivel de Fermi cae dentro de la banda de valencia. Los valores de Δs determinan si hay un exceso o un defecto de Se lo cual controla en parte el tipo de conductividad de las películas como veremos más adelante. $\Delta s > 0$ ó $\Delta s < 0$ conducen a una conductividad tipo p o n para una molecularidad determinada. Un valor negativo grande indica un déficit de Se y una consecuente baja densidad de aceptores [24].

El diagrama de fases pseudobinario del sistema $Cu_2Se-Al_2Se_3$ determinado por Karzoun et al. se muestra en la figura 1.2(b), en función de la fracción molar de Al_2Se_3 . Se observa que hasta $x=0.08$ el sistema es mono fase y pasa a tener dos fases en el intervalo $x=0.08-0.44$ donde coexisten α y γ . α es la estructura cúbica del Cu_2Se , y γ es una estructura tetragonal calcopirita del $CuAlSe_2$. A partir de $x=0.46$, se tienen dos fases con la coexistencia de las fases γ y δ , la cual corresponde a la estructura monoclinica del Al_2Se_3 . Se observa que el compuesto ternario $CuAlSe_2$ funde congruentemente debido a que hay un máximo suave en la región líquida cerca de la composición estequiométrica. Pero este sistema tiene la peculiaridad de que este máximo está desplazado hacia el compuesto binario Cu_2Se y está situado en $x=0.45$. Así, la región de

homogeneidad de la fase γ no incluye la composición estequiométrica. El compuesto ternario CuAlSe_2 es una fase con composición variable y, a temperatura ambiente, la región de homogeneidad es muy pequeña y no excede un rango de fracción molar $\Delta X = 0,02$ [13]. Esto supone una diferencia importante con respecto al resto de sistemas cuasi binarios $I_2VI-III_2VI_3$ en los que la región homogénea de cristalización del compuesto ternario corresponde a la composición estequiométrica o ligeramente desplazado hacia el compuesto III_2VI_3 . En condiciones de alta temperatura y presión se ha identificado otra fase, CuAl_5Se_8 , que posee estructura espinela[25]. Mediante preparación por epitaxia de haces moleculares se obtuvo la fase Cu_5AlSe_4 [26], que probablemente sea metaestable como fase en volumen.

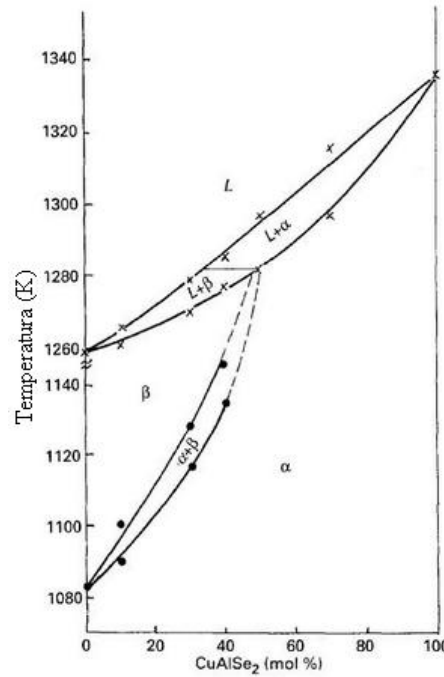


Figura 1.3: Diagrama de fase del sistema $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$, con $0 \leq x \leq 1$ [27].

Finalmente, en la figura 1.3 se representa el diagrama de fase del sistema $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ en función de la fracción molar de CuAlSe_2 dado por Bodnar[27] donde los puntos representan los datos experimentales. α y β representan la estructura calcopirita y esfalerita o zincblenda del compuesto, respectivamente. Se observan los dos cambios de fase esperados para el compuesto ternario CuInSe_2 . El primero corresponde al desordenamiento catión-catión (transformación de la fase calcopirita a la esfalerita) y el segundo a la temperatura de fusión. Para el CuAlSe_2 se aprecia un solo cambio de fase a 1063°C correspondiente a la fusión congruente del compuesto.

Las curvas líquidas y sólidas tienen el aspecto típico de los diagramas de fase basados en compuestos ternarios I-III-VI₂[27].

Aunque estos diagramas de fase se han obtenido mediante análisis térmicos diferenciales (DTA) la forma más habitual de determinar la estructura cristalina de muestras de CuIn_{1-x}Al_xSe₂ es mediante difracción de rayos x, como veremos posteriormente.

1.1.2. Estructura electrónica de bandas

Hasta la fecha, se han publicado diversos estudios sobre la estructura electrónica de bandas de los compuestos calcopiritas I-III-VI₂ [28][2][11], y en especial del CuInSe₂[29][18][30]. Igualmente existen varios trabajos relativos a la estructura electrónica de bandas en el compuesto CuAlSe₂[31][32][33] y el CuIn_{1-x}Al_xSe₂[34][35][36] para diferentes valores de x.

En la figura 1.4(a) se representa el diagrama de bandas general para los materiales calcopiritas I-III-VI₂ y en particular para el CuInSe₂ y el CuAlSe₂ [2]. En este diagrama el máximo de la banda de valencia se encuentra en el punto $\Gamma_{4\nu}^2$ (donde se fija el cero de energía) y el mínimo de la banda de conducción en el punto Γ_{1c} , ambos en el centro de la zona de Brillouin. Por lo tanto, estos materiales presentan una transición directa entre bandas.

La banda de conducción está formada por los niveles s del catión del grupo I (4s del Cu) y el p del anión. Para las calcopiritas ternarias basadas en Cu pueden diferenciarse cuatro regiones por debajo del máximo de la banda de valencia, separadas por tres gaps heteropolares, respectivamente. La primera zona situada en la parte superior de la banda de valencia se ha denominado por Jaffe y Zunger [2] como banda de valencia superior y está dominada por la hibridación entre los niveles d del Cu y p del Se (Cu 3d-Se 4p). Esta hibridación supone una diferencia significativa respecto a la estructura de sus análogos binarios donde esta banda tiene un carácter p puro dado por los orbitales p del anión. En el caso del CuInSe₂, la participación de los orbitales d del Cu en la parte superior de la banda de valencia es posible por su proximidad en energía con los orbitales p del Se. La existencia de esta hibridación d-p en la parte superior de la banda de valencia conlleva otras consecuencias como por ejemplo:

- La participación de los orbitales d del Cu en el enlace de los compuestos Cu-III-VI₂ proporciona una excepcional estabilidad frente a la ruptura de los enlaces Cu-VI[2][37].
- La alta absorción óptica, superior a la de los semiconductores binarios de gap directo como el GaAs. En las calcopiritas ternarias, debido a la participación de los orbitales d

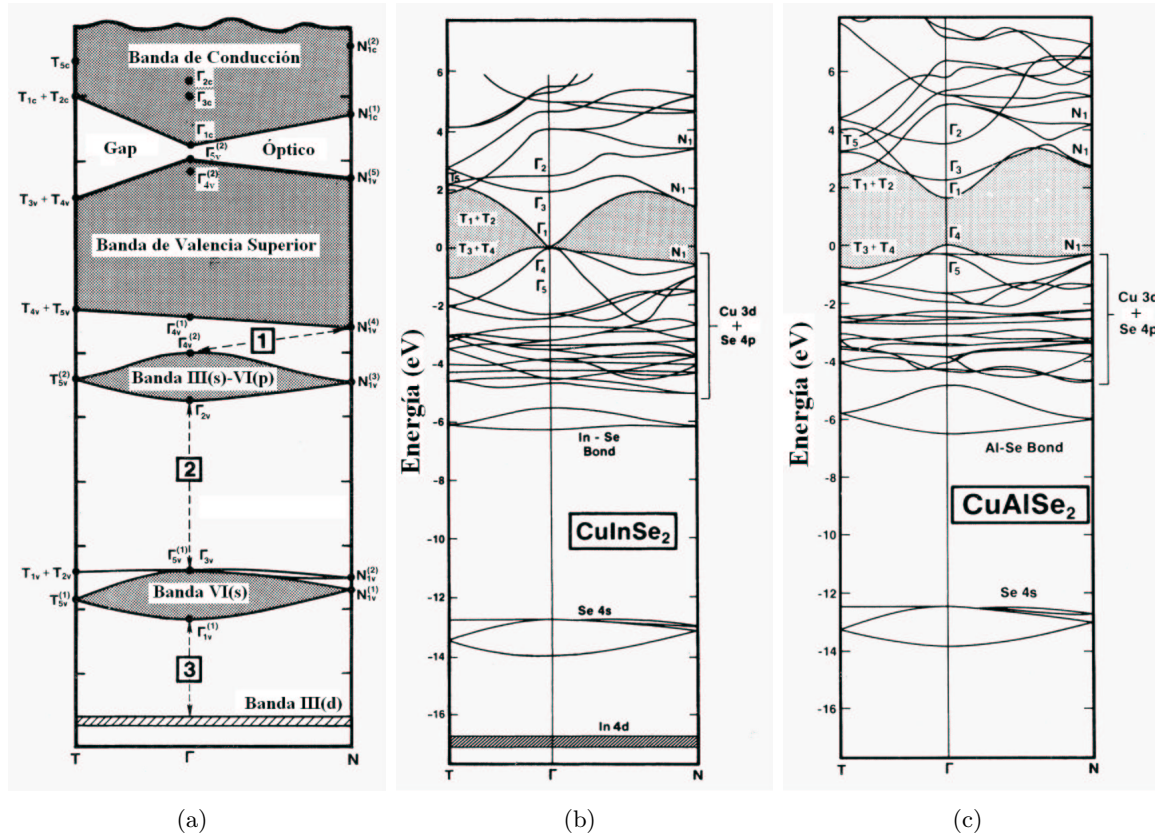


Figura 1.4: Diagrama de bandas de (a) los compuestos calcopiritas generales I-III-VI₂, (b) del CuInSe₂ y (c) del CuAlSe₂

del Cu en los enlaces en la parte superior de la banda de valencia, no todos los orbitales p del anión se consumen en enlaces en esta banda de valencia sino que existe también una cantidad importante de carácter anión en el mínimo de la banda de conducción. La excitación a través del gap tienen una componente “intraatómica” y puede ser más fuerte que la transición “interatómica” debido al mayor solapamiento del estado inicial de la función de onda con el estado final.

La segunda zona de la banda de valencia, separada de la banda de valencia superior por un pequeño gap heteropolar denotado por 1 en la figura 1.4(a), se denota como banda III-VI y está formada por los niveles p del anión y s del catión del grupo III. Esta banda representa el débil enlace entre los átomos III-VI. Las distribuciones de carga electrónica muestran que el enlace In-Se es considerablemente más débil que el enlace Al-Se. Esta banda III-VI es análoga a la parte inferior de la banda de valencia superior en los compuestos binarios II-VI. Un segundo gap

heteropolar separa la parte inferior de la banda III-VI con la banda VI s, formada por los niveles s del anión (Se 4s). Este gap es el mayor para los compuesto que contienen In. Y finalmente, la estrecha banda llamada III d está separada de la banda VI s por un tercer gap heteropolar (denotado por gap 3 en la figura 1.4(a)). Esta banda está constituida por los niveles d del catión del grupo III, aunque se comporta como un nivel interno y prácticamente no participa en el enlace. La posición relativa en eV de cada una de estas zonas para el CuInSe₂ y el CuAlSe₂ han sido calculados en [2].

En el paso de la estructura zincblenda a la calcopirita, la parte superior de la banda de valencia experimenta algunos cambios como se observa en la figura 1.5.

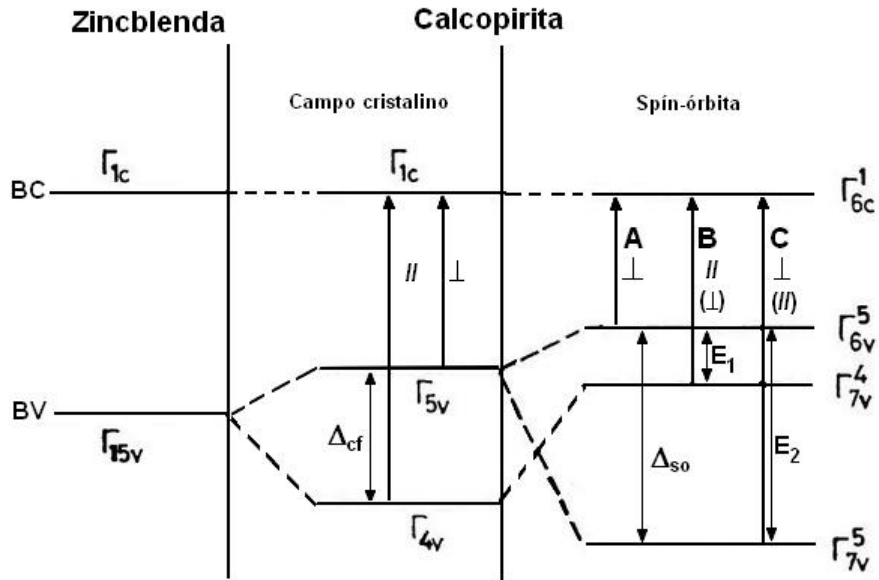


Figura 1.5: Esquema del desdoblamiento de niveles de la banda de valencia en compuestos calcopirita. Las indicaciones \perp y \parallel indican que la transición es permitida para la luz polarizada perpendicular y paralela a los ejes ópticos c respectivamente.

En los compuestos calcopiritas existe un campo cristalino que representa los efectos de las anomalías estructurales como son la existencia de dos cationes diferentes $I \neq III$, la existencia de distorsión tetragonal $\eta \neq 1$ y el desplazamiento del anión de su posición de equilibrio $u \neq \frac{1}{4}$. Debido a la presencia del campo cristalino, el nivel triplemente degenerado Γ_{15v} del máximo de la banda de valencia se desdobla en un nivel doblemente degenerado Γ_{5v} y un nivel no degenerado Γ_{4v} , donde Δ_{cf} da cuenta de este desdoblamiento pudiendo ser mayor o menor que cero. Si se tiene en cuenta la interacción espín-órbita, el estado doblemente degenerado Γ_{5v} se desdobla

a su vez en dos estados no degenerados Γ_{6v}^5 y Γ_{7v}^5 , el nivel Γ_{4v} se transforma en el Γ_{7v}^4 y el estado Γ_{1c} pasa a ser el Γ_{6c}^1 , siendo $\Delta_{so} = \Gamma_{6v}^5 - \Gamma_{7v}^5$. Así, bajo ciertas condiciones, se observan tres estructuras en el espectro de absorción óptica de estos compuestos. Las transiciones de la banda de valencia a la de conducción se denotan mediante A, B y C en términos de energía creciente como puede verse en la figura 1.5. Las intensidades de esas transiciones dependen de la polarización de la radiación relativa al eje óptico.

Basado en el modelo cuasi cúbico de Hopfield[38], el desdoblamiento debido al campo cristalino en los compuestos wurzitas puede ser estimado como el equivalente al desdoblamiento producido por una tensión uniaxial trigonal aplicada a los compuestos zincblenda. Rowe and Shay[39] propusieron una variación de este modelo para el caso de los compuestos calcopiritas. Usando el modelo cuasi cúbico, los parámetros de desdoblamiento del campo cristalino Δ_{cf} y la interacción espín-órbita Δ_{so} para las calcopiritas pueden ser calculados experimentalmente a partir de las energías de transición y sus reglas de selección. De este modo, las energías de los niveles Γ_{7v} (E_1 y E_2) relativos al nivel Γ_{6v} (figura 1.5) vienen dadas por[11]:

$$E_{1,2} = -\frac{1}{2}(\Delta_{cf} + \Delta_{so}) \pm \frac{1}{2} \left[(\Delta_{cf} + \Delta_{so})^2 - \frac{8}{3}\Delta_{cf}\Delta_{so} \right]^{1/2} \quad (1.5)$$

Un modelo del proceso de excitación en el CuAlSe_2 ha sido dado por Yamamoto [31]. Los valores de Δ_{cf} y de Δ_{so} para el CIS, el CAS y el CIAS han sido publicados por varios autores [2][40][41][42][43][36][44][35] obteniéndose una ligera variación entre los resultados. Como se vió anteriormente, la deformación tetragonal dada por $\eta = c/2a$ (donde a y c son parámetros de red) es un parámetro importante en los compuestos calcopiritas, que resulta en un campo cristalino. El CIS presenta un valor pequeño de la distorsión tetragonal en el rango $\eta = 1,0005 - 1,0040$ [45][46] (dilatación a lo largo del eje c) que va cambiando a medida que se incrementa la concentración de Al. De este modo, la distorsión tetragonal en el CuAlSe_2 es $\eta = 0,9725 - 0,9770$ [45][46][47]. Se ha observado que Δ_{cf} aumenta con el aumento de la cantidad de Al en el $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ mientras que Δ_{so} decrece. El incremento en Δ_{cf} se debe al aumento en la variación de la distorsión tetragonal al cambiar de CIS a CAS[48]. Por otra parte, la disminución en Δ_{so} puede ser debido a la diferencia de magnitud del desdoblamiento espín-órbita de los niveles p del Al (0.018 eV) y el In (0.31 eV)[49].

1.1.3. Propiedades ópticas

Tanto el CuInSe_2 como el CuAlSe_2 son semiconductores con una estructura de bandas de gap directo con el extremo de las bandas localizado en el centro de la zona de Brillouin, como se vio anteriormente. Está ampliamente demostrado [29][50][51][52][53][54] que la dependencia del coeficiente de absorción óptica α con la energía del fotón incidente $h\nu$ para estos compuestos

sigue la relación:

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1.6)$$

donde E_g es la energía del gap o ancho de banda prohibido y A un parámetro que depende de la densidad de estados asociados con la absorción del fotón y viene descrito por[52] $A = |P_{m_0}| 2\pi e^2 (2m_r)^{3/2} / 3m_0 n \epsilon_0 c h^2$, siendo m_r la masa efectiva reducida, n el índice de refracción, h la constante de Planck, c la velocidad de la luz en el vacío, m_0 la masa del electrón, ϵ_0 la permitividad eléctrica en el vacío y $|P_{m_0}|$ el elemento de matriz momento. Este resultado indica que el borde de absorción fundamental (que corresponde con la transición que hemos denominado como A en la figura 1.5) es debido a transiciones directas permitidas entre bandas parabólicas[55]. Se ha encontrado que los valores de la energía de gap para el CuInSe₂ y el CuAlSe₂ varían ligeramente de unos estudios a otros. En [29] pueden encontrarse varias referencias para los diferentes valores de la energía de gap obtenidos por diversos autores. Se ha visto que la disminución en la energía de gap tanto en monocristales como en láminas delgadas está conectada con un aumento de la absorción por colas de banda, a energías por debajo de la energía de gap, lo cual ocurre mayormente cuando nos alejamos de la estequiometría. Este resultado indica que los efectos de disminución del gap debidos a altas concentraciones de portadores libres y de impurezas son los responsables en parte de las variaciones observadas en los valores de la energía de la banda prohibida de estos compuestos. Existen fenómenos adicionales en lámina delgada que influyen en la energía de gap como son la morfología, la rugosidad, defectos superficiales, defectos del sustrato, etc.

Tanto para el CuInSe₂[55][53][29][56] como para el CuAlSe₂[57][58][59], se han observado otras transiciones a energías superiores a la E_g correspondiéndose con otros bordes de absorción de los compuestos. La contribución de la transición C en la figura 1.5 al espectro de absorción puede ser descrita por la relación:

$$\alpha_c = \frac{A_c}{h\nu} (h\nu - E_{gc})^{3/2} \quad (1.7)$$

que es característica de transiciones directas prohibidas, debido a las transiciones entre los estados d del Cu en la banda de valencia y los s de la banda de conducción.

Como se dijo anteriormente, la transición B es más intensa en polarización paralela por lo que no se le asocia un borde de absorción en la mayoría de los casos.

Por último, se ha reflejado una dependencia del ancho de la banda prohibida de las calcopir-

itas ternarias con la temperatura que sigue la relación[60]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{aT^2}{(b + T)} \quad (1.8)$$

donde a y b son constantes que varían entre distintas medidas y $E_g(0)$ es la energía del gap a $T=0$ K. En general para el $CuInSe_2$, el valor de dE_g/dT es -2×10^{-4} eV/K[61]. Igualmente, existen estudios de la variación de la energía de gap con la temperatura para el $CuAlSe_2$ con valores entorno a $dE_g/dT = -8 \times 10^{-4}$ eV/K[62].

1.1.4. Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas de la mayoría de los compuestos calcopiritas I-III-VI₂ vienen determinadas principalmente por los defectos intrínsecos, considerando como posibles las vacantes (V_I , V_{III} , V_{VI}), los defectos intersticiales (I_i , III_i , VI_i y los defectos de sustitución (I_{III} , III_I , I_{VI} , VI_I , III_{VI} y VI_{III}) junto con combinaciones de ellos [63]. Puede darse el caso de muestras que tengan todos los defectos señalados, pero lo que ocurre generalmente es que sólo unos pocos dominan el material dependiendo fuertemente de las desviaciones en la molecularidad y la estequiometría.

La actividad eléctrica de cada uno de los posibles defectos (es decir, si actúa como aceptor o donante, su energía de formación, energía de ionización, etc) y su relación con la composición han sido ampliamente estudiadas por numerosos autores para el caso del $CuInSe_2$ [64][65][66][67][63][16][18] y el $CuAlSe_2$ [62][68][69]. Atendiendo a la energía de formación, los defectos puntuales intrínsecos predominantes en láminas de CIS son: In en posiciones de Cu (In_{Cu}), Cu en posiciones de In (Cu_{In}), vacantes de Se (V_{Se}), vacantes de Cu (V_{Cu}) y ya en menor medida vacantes de In (V_{In}), Cu intersticial (Cu_i) y el resto de posibilidades [16][18][70][67]. El orden de aparición de estos defectos puntuales puede cambiar en función de la estequiometría. De este modo, por ejemplo, en muestras ricas en In, los defectos predominantes son las vacantes de Cu (V_{Cu}^-) y el In en posiciones de Cu (In_{Cu}^{2+}). Zhang et al. han sugerido el orden de aparición de defectos puntuales en películas de CIS en función de la estequiometría indicando también el tipo de conductividad (n ó p)[18]. En la tabla 1.1 se presenta un resumen de los defectos intrínsecos puntuales más importantes presentes en el CIS junto con el tipo de defecto (aceptor o donante) basado en la referencia [16].

El $CuInSe_2$ con un exceso de Cu es siempre un semiconductor tipo p, mientras que las películas ricas en indio pueden ser tipo p o tipo n[66]. Por medio de un calentamiento térmico en sobre presión de Se, se puede cambiar de tipo n a tipo p, y por el contrario, mediante un

Tabla 1.1: Defectos estructurales más relevantes en el CIS según la energía de formación

Defecto	Energía de formación (eV)	tipo de defecto
In_{Cu}	1.4	Donante
Cu_{In}	1.5	Aceptor
V_{Se}	2.4	Donante
V_{Cu}	2.6	Aceptor
V_{In}	2.8	Aceptor
Cu_i	4.4	Donante

calentamiento con baja presión de Se, una muestra de CIS tipo p se convierte en tipo n[64]. Se cree que esto afecta a la concentración de vacantes de Se, V_{Se} , que actúan como donantes que compensan defectos aceptores en películas tipo p.

Se sabe que en monocristales de $CuAlSe_2$, los defectos nativos se forman a medida que el cristal se enfría después del crecimiento. El caso de los defectos puntuales del CAS es similar al del resto de calcopiritas ternarias. Entre los defectos predominantes el Cu_{Al} , V_{Cu} , V_{Al} y Se_i pueden formar niveles profundos y/o aceptores. También son posibles otros defectos que actúan como donantes como Al_{Cu} , V_{Se} , Cu_i y Al_i . Sin embargo, los átomos de Cu y Al tienen una presión de vapor más baja que el átomo de Se, por lo que la concentración de V_{Cu} y V_{Al} debe ser más baja que la de V_{Se} [62].

En un estudio comparativo realizado por Maeda[68] puede verse que la energía de formación de las vacantes de Se en CIS es relativamente más baja que en CAS. Así mismo se observa que la energía de formación del par $(2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+})$ en CIS es mucho menor que en el par $(2V_{Cu}^- + Al_{Cu}^{2+})$ en CAS bajo condiciones de láminas pobres en cobre.

Se ha observado que la resistividad ρ de láminas delgadas de $CuInSe_2$ y $CuAlSe_2$ depende fuertemente, a temperatura ambiente, de la relación Cu/In(Al) [71] y de las fronteras de grano. Pequeños cambios cerca de la región estequiométrica ($0,8 < Cu/In < 1,3$) implican un amplio rango de resistividades desde 10^{-2} hasta $10^5 \Omega \text{ cm}$ para el caso del CIS[72][73]. Otros autores han publicado variaciones en muestras de CIS depositadas por aerosoles con la resistividad variando desde $0.1 \Omega \text{ cm}$ para $Cu/In = 1,2$ hasta $100 \Omega \text{ cm}$ para $Cu/In = 1$ [74]. Existen pocos estudios de la resistividad en láminas delgadas de $CuAlSe_2$ y los que hay están referidos a variaciones con la temperatura, que indican que el comportamiento es similar al del CIS con una fuerte dependencia de la composición y de la calidad cristalina (fronteras de grano)[58]. El incremento de la resistividad con la disminución de la relación Cu:In(Al) es un efecto de compensación debido

a un exceso de átomos de In(Al) que actúan como donantes. Además, la resistividad de láminas de CIS varía con la cantidad de Se para una relación fija de metales 1:1 [72]. En el sistema $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ la resistividad ρ aumenta en casi tres órdenes de magnitud con el incremento de la cantidad de Al[75]. El rango típico para muestras estequiométricas oscila entre 1-300 Ω cm para $0 \leq x \leq 1$ [76].

Las fronteras de grano son estructuras complejas que consisten normalmente en unas pocas capas de átomos desordenados y representan una región de transición entre los pequeños cristales vecinos. Este desorden de los átomos en las fronteras de grano produce un gran número de defectos debido a enlaces atómicos incompletos, dando lugar a la formación de trampas. Estas trampas capturan portadores inmovilizándolos, lo que reduce el número de portadores libre disponibles para la conducción eléctrica. Después de atrapar a los portadores, las trampas quedan cargadas eléctricamente, creando una barrera de energía potencial que impide el movimiento de los portadores de un grano a otro, reduciendo así su movilidad. Se dice que las fronteras de grano son centros de recombinación de portadores libres y, por tanto, el tamaño de grano y los mecanismos de pérdidas en dichas fronteras afectan decisivamente en las propiedades eléctricas y el rendimiento de los dispositivos optoelectrónicos de estos materiales policristalinos.

1.2. PREPARACIÓN DE CALCOGENUROS SEMICONDUCTORES EN LÁMINA DELGADA

Las características anteriormente expuestas tanto del CuInSe_2 como del CuAlSe_2 hacen que estos materiales sean adecuados para numerosos tipos de dispositivos. Sin embargo, incluso pensando en que la eficiencia y la estabilidad de los dispositivos CIS son muy prometedores, hay varios factores que indican que esta tecnología requiere todavía mejoras en el sistema de fabricación. Por un lado, el ajuste de la estructura, de las propiedades ópticas y eléctricas del material, así como el incremento del número de componentes de aleación, complican extremadamente los procesos de fabricación, requiriendo un control preciso de la composición durante el depósito. Por otra parte, el uso de metales escasos y caros como el In o el Ga, incrementan el coste de fabricación. De ahí el interés en la optimización y estudio de sistemas de preparación que permitan mejorar las propiedades del material, reducir costes y recubrir sustratos de grandes áreas homogéneamente para trasladarlo a la fabricación industrial a bajo coste.

Se han desarrollado una amplia variedad de métodos para la preparación de compuestos calcopiritas en lámina delgada además de aquellos para el crecimiento de monocristales, sin embargo no todos son adecuados para la fabricación de dispositivos de interés. Debe tenerse en cuenta que cada técnica con sus parámetros asociados produce diferentes propiedades eléctricas y ópticas, las cuales dependen de la microestructura, estequiometría e impurezas presentes en las láminas.

Los requisitos deseables que debe tener un método de preparación de láminas delgadas adecuado a la producción de dispositivos de este tipo son:

- Método asequible y con posibilidad de uso a escala industrial.
- Utilización óptima de los materiales base.
- Velocidad alta de producción.
- Posibilidad de integración de todas las etapas de fabricación.
- Reproducibilidad.

Es decir, la técnica más prometedora a nivel de producción comercial de dispositivos será aquella que permita que el depósito pueda ser completado a bajo coste mientras se mantiene una alta tasa de procesamiento con alto rendimiento y reproducibilidad[77].

1.2.1. Métodos directos y métodos secuenciales

La formación de películas delgadas puede ser dividida principalmente en dos grandes categorías atendiendo al número de pasos necesarios para formar el compuesto.

1.2.1.1. Métodos directos

En los procesos directos se incorporan simultáneamente y en una sola etapa todos los constituyentes necesarios para la formación del compuesto. Ejemplos de este método son:

- Coevaporación[78][79] (a partir de una única fuente de CIS o de los tres o más elementos en vacío)
- Pulverización catódica[80]
- Electrodepósito[81][82][83][84]
- Pirólisis de aerosoles[85][86]
- Evaporación flash[87]
- Depósito Químico a partir de la fase Vapor (CVD)
- Pintado sobre máscara serigráfica
- Depósito en baño químico[88][89][90]
- Ablación láser UV[91] (depósito por láser pulsado)

El método de depósito más ampliamente usado para la formación del CuInSe_2 y los cuaternarios asociados es la coevaporación en vacío de los elementos desde tres (o más) fuentes[16]. En este método, todos los elementos constituyentes (Cu, In/Al y Se) son simultáneamente evaporados desde múltiples fuentes a temperaturas superiores a los 1000°C (excepto para el Se) a un sustrato calentado entre 400°C y 600°C formándose la película delgada de CIS (o cuaternario asociado) en un solo proceso de crecimiento[77]. Como consecuencia de la mayor presión de vapor del Se, éste siempre es evaporado en exceso durante el proceso total de depósito.

Este tipo de método suele ser complejo, no siendo fácil su traslado a grandes áreas debido a la ausencia de equipos comercialmente disponibles para la evaporación térmica sobre grandes áreas. Requiere un control preciso y simultáneo de la temperatura de cada una de las fuentes individuales para asegurar flujos uniformes y un alto grado de reproducibilidad estequiométrica [92]. Su principal ventaja radica en su considerable flexibilidad para elegir los detalles específicos

del proceso y controlar la composición y energía de gap de la película.

Entre las técnicas de preparación del CuAlSe_2 y el $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ destacan aparte de la coevaporación [93][94][95][76][34][27], la pulverización catódica tipo magnetrón[96], el depósito por baño químico[97], el transporte de vapor[98][99], varias técnicas de depósito químico en fase vapor (CVD)[100], depósito físico en fase vapor (PVD)[101], epitaxia de haces moleculares (MBE)[102], selenización de precursores metálicos[58][103][104][105]y evaporación flash[106].

1.2.1.2. Métodos secuenciales

En un primer paso se depositan los materiales precursores elementales o binarios, seguido, en un segundo paso, por un tratamiento térmico en atmósfera reactiva controlada o inerte (activación térmica en Se) para obtener el compuesto ternario mediante la reacción de calco-genización (selenización). Entre los posibles materiales precursores, los más estudiados son las capas de metales elementales y los seleniuros metálicos[107]. La preparación de los precursores metálicos se realiza por medio de numerosas técnicas, la mayoría descritas en el punto anterior, como son la evaporación térmica o por cañón de electrones (e-beam)[108][109][110], pirólisis de aerosoles[111][112], pulverización catódica o sputtering[113], electrodeposición[114], etc. Igualmente, existen varios métodos de selenización que serán vistos en detalle en la sección siguiente.

El control de los metales precursores permite determinar la composición final de la película y asegurar homogeneidad espacial. La calidad de las películas de CIS, CAS o CIAS selenizadas depende del método de selenización así como de las propiedades de las láminas precursoras antes del paso de selenización. El grado de formación de aleaciones entre las capas de Cu e In y la homogeneidad composicional y morfológica de dichas capas que depende en parte de la secuencia de depósito empleada, la temperatura del sustrato, el espesor de las películas y la velocidad de depósito, son importantes factores que determinan la estructura y la calidad de las películas obtenidas después de la selenización.

Ejemplos de métodos secuenciales son la mezcla térmica de capas elementales o binarias apiladas[115], la selenización de precursores Cu-In usando H_2Se gaseoso [116][117][50] o selenio elemental en atmósfera inerte de Ar [118][110][119] o en vacío[120] o la incorporación directa de Se elemental en la estructura precursora y posterior tratamiento térmico en atmósfera inerte[24][59][104]o en vacío[75].

Este tipo de método fue utilizado por primera vez por Grindle et al. pulverizando capas de Cu/In y haciéndolas reaccionar después en H_2S para formar CuInS_2 [121]. Unos años más

tarde, Chu et al.[122] adaptaron este procedimiento para la formación de CuInSe_2 mediante la evaporación de los metales y posterior selenización a elevadas temperaturas en gas de H_2Se .

Las principales ventajas del proceso de dos pasos frente a los métodos directos para el depósito de películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ son, por un lado, la posibilidad de controlar individualmente el espesor de las capas metálicas lo que se traduce en un mejor control de la homogeneidad y composición, frente al control simultáneo de todos los ritmos de evaporación, y por otro lado, se elimina la necesidad de introducir Se y de calentar uniformemente los sustratos durante el primer paso, lo que supone un mayor coste[123]. Además, este procedimiento emplea técnicas más desarrolladas y bien establecidas para el depósito de los metales y la posterior reacción lo que permite su exportación a la fabricación de películas delgadas a gran escala de forma industrial a un relativo bajo coste.

Las dificultades más importantes que poco a poco se han ido solucionando radicaban en la pérdida de adhesión tras la selenización debido a la alta expansión en volumen durante la incorporación de Se a los precursores metálicos [114][124] y en la utilización en algunos casos de H_2Se , que es inflamable, altamente tóxico y difícil de manejar[107].

1.2.2. Métodos de selenización

En el segundo paso del método secuencial para la formación de calcopiritas ternarias y cuaternarias, se produce la reacción de los metales precursores con el Se o simplemente la activación térmica de las capas precursoras a temperaturas entre 400°C y 600°C , como vimos en la sección anterior. Se han realizado numerosos trabajos con el objetivo de estudiar y optimizar este proceso, ya que influye decisivamente en la microestructura de las láminas delgadas.

El más común, con diferencia, de los métodos de calcogenización es el que emplea H_2Se [116][117] o vapor de Selenio, algunas veces combinado con Sulfuro o Hidruro de sulfuro[125]. Las capas precursoras reaccionan tanto en H_2Se como en vapor de Se a una temperatura entre 400°C y 600°C durante unos 30 o 60 min. para formar el material calcopirita. La reacción en H_2Se tiene la ventaja de que puede hacerse a presión atmosférica y se puede controlar de forma precisa. Además, se ha demostrado que las muestras selenizadas con una mezcla de $\text{H}_2\text{Se}/\text{Ar}$ muestran unas buenas características estructurales, un alto nivel de incorporación de Se y una buena homogeneidad de la composición en profundidad[126]. Sin embargo, el principal inconveniente reside en que este hidruro es altamente inflamable y tóxico, lo que requiere medidas especiales para su uso. Los hidruros se diluyen generalmente en Ar o N_2 , aunque el problema de la alta toxicidad no desaparece.

Para evitar este problema, se ha buscado la sustitución del H_2Se gaseoso por Se elemental u otros compuestos sólidos, líquidos o gaseosos del Se menos peligrosos y tóxicos. Se ha propuesto el uso de seleniuros metalorgánicos menos peligrosos, como el dietilseleniuro $(C_2H_5)_2Se$ [127][128]. También se han desarrollado otros procesos secuenciales que se basan en el depósito de capas de los tres elementos Cu-In-Se y de capas de los binarios Cu_2Se , In_2Se_3 y Al_2Se_3 . Estos procesos incluyen un tratamiento térmico posterior para producir la reacción de formación, generalmente en vacío, en atmósfera inerte o en atmósfera de Se. Otro método de reacción consiste en el denominado procedimiento térmico rápido (RTP) de cada capa elemental[129], incluyendo Se[130] o capas amorfas evaporadas de Cu-In-Se[131]. Así mismo, se han probado técnicas de selenización consistentes en el depósito de óxidos de los metales precursores[132]. Los largos tiempos de selenización requeridos para los óxidos de los metales precursores, debido a la estabilidad de la fase In_2O_3 , son un inconveniente de este método que solo se puede superar por una reducción química previa al estado metálico usando hidrógeno gaseoso a alta temperatura[107].

Las películas precursoras también puede reaccionar con vapor de Se[133], obtenido por ejemplo, por evaporación térmica[124]. Uno de los métodos más utilizados consiste en la selenización en una caja parcialmente cerrada de grafito en la que se introducen cantidades calculadas de Se sólido elemental, junto a las láminas de Cu-In [110][71][134][135][136], o láminas de Cu-In-Se[24][137][75] y en atmósfera inerte de Ar o en vacío. Este método de síntesis es simple, económico y no usa gases tóxicos. Además, el Se sólido elemental permite su confinamiento en la caja de grafito que produce una sobre presión que mejora la adhesión y la cristalinidad[24] y se puede introducir en cantidades controladas. Es más fácil de manejar que otros gases (hidruros o metalorgánicos) que es necesario descomponer durante el proceso de selenización.

1.3. APLICACIONES DE LAS CALCOPIRITAS TERNARIAS Y CUATERNARIAS

1.3.1. Aplicaciones generales

Los calcogenuros y en particular los semiconductores ternarios con estructura calcopirita, fueron inicialmente investigados a comienzos de los años 50 para aplicaciones de óptica no lineal [45][138][139] y más tarde para dispositivos de unión p/n[140]. Los cristales calcogenuros se caracterizan por una alta transmisión en la región infrarroja (IR) del espectro lo que les hace particularmente adecuados para todo tipo de dispositivos y aplicaciones ópticas no lineales en el IR[141], reconocimiento de señales ópticas y almacenamiento de datos[142][143]. Así mismo, se emplean en comunicaciones ópticas, como guías de onda y materiales de fibra óptica[144], en interconexiones[145] y en sensores, tanto químicos como biomédicos[146][147][148]. Una revisión

completa de los dispositivos ópticos de procesamiento de señales basados en calcogenuros puede verse en la referencia[149]. Por ejemplo, el CuAlSe_2 presenta birrefringencia y un punto de isotropía óptico (es decir, el punto de intersección de las curvas de dispersión para los índices ordinario n_o y extraordinario n_e), por lo que se considera como un material muy prometedor para la producción de filtros de banda estrecha en el visible/IR cercano[150][139][151] y de diodos emisores de luz y láseres semiconductores operando en la región de cortas longitudes de onda[100].

Pero sin lugar a dudas, las aplicaciones que han suscitado mayor interés e investigación en los últimos años han sido el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos. El interés en los semiconductores ternarios basados en Cu para posibles aplicaciones en células solares comenzó a primeros de 1970. El inicio de la actividad investigadora y el desarrollo de dispositivos de estos materiales calcopiritas se precipitó por varias razones: en primer lugar, la crisis del petróleo de 1973 provocó un renovado interés en la energía solar fotovoltaica como una fuente de energía terrestre alternativa a las fuentes convencionales de petróleo[10]. Y en segundo lugar, se detectaban ciertas limitaciones con las células solares más investigadas de silicio monocristalino y de CuS/CdS , de tipo económicas y problemas de tiempos de vida operacional, respectivamente. Entonces, se empezaron a investigar materiales fotovoltaicos nuevos o menos estudiados. Entre ellos, las calcopiritas I-III-VI₂ recibieron mucha atención como material fotovoltaico debido a sus propiedades excepcionales y adecuadas para las aplicaciones fotovoltaicas terrestres.

1.3.2. Aplicaciones fotovoltaicas

Desde el descubrimiento de la primera unión p-n de Si publicada en 1954[152], la ciencia y la tecnología de las células solares han sido ampliamente estudiadas y desarrolladas por numerosos autores. Los fundamentos y la física de los dispositivos fotovoltaicos es un campo muy amplio que se escapa del objetivo de esta tesis por lo que un estudio más profundo puede encontrarse en la bibliografía [153][154][155][156][10][77].

Los dispositivos fotovoltaicos pueden clasificarse según el material que constituye la capa fotoeléctricamente activa, es decir, el absorbente. La tecnología más extendida es la del silicio monocristalino, x-Si, seguida por la del silicio policristalino, p-Si. La síntesis y caracterización de la calcopirita CuInSe_2 fue publicada por primera vez por Hahn en 1953[45], pero la verdadera historia de las células solares de CuInSe_2 comenzó años después con el trabajo realizado en los laboratorios Bell a primeros de 1970 por Wagner et al. que produjeron el primer dispositivo fotovoltaico de $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ de alta eficiencia (12.5%) mediante la evaporación de CdS tipo n en un monocristal tipo p de CIS[157]. Sin embargo, el verdadero interés en esta tecnología

surgió con la primera célula solar policristalina en lámina delgada de “alta” eficiencia (9.4 %) [158].

En los últimos años, los materiales en lámina delgada (a-Si, CdTe, CIS...) se han abierto un importante hueco en el mercado y resultan ser materiales muy prometedores para una nueva generación de células solares. Esto se debe a las diversas ventajas que presentan las láminas delgadas frente a las tradicionales células de Si, como han sido descritas por Chopra et al[159]. Los procesos de fabricación de las láminas delgadas son más baratos, presentan una mejor utilización de los materiales base, permite el depósito en diferentes sustratos (incluyendo sustratos flexibles y orgánicos) y algunos son escalables a la producción en grandes áreas. Así mismo, se obtienen materiales más estables y tiempos de vida operacional de las células mayores y permiten el desarrollo de materiales con energía de gap ajustable indicados para ciertas aplicaciones.

Idealmente, el material absorbente de una célula solar terrestre eficiente debe ser un semiconductor de gap directo con un ancho de banda prohibida adaptable en lo posible de forma que permita un acoplamiento óptimo con el espectro solar, una alta absorción óptica, alta eficiencia cuántica de portadores excitados, larga longitud de difusión, baja velocidad de recombinación, resistente a la fotodegradación, bajo coste de producción, alta disponibilidad, respetuoso con el medio ambiente y debe ser capaz de formar un buen acoplamiento entre las redes cristalinas y las afinidades electrónicas con el resto de los materiales que formen la célula. El espesor óptimo del absorbente en una célula solar es del orden del inverso del coeficiente de absorción óptico, por lo que el espesor debe ser el de una lámina delgada (1-3 micras)[159].

Las calcopiritas ternarias se ajustan en gran medida a estas consideraciones generales que deben cumplir las células solares de lámina delgada, haciendo de estos materiales y de sus aleaciones, los candidatos adecuados para la fabricación de células solares eficientes. Desde estados tempranos de esta tecnología, el desarrollo y mejora de las células de CIS ha estado basado en una configuración clásica de los diferentes componentes del dispositivo. Sobre ese diseño, se introducían avances en los materiales, cada vez más eficientes y baratos. Paralelamente, se han ido desarrollando nuevas configuraciones o diseños de células que permiten aprovechar mejor la radiación incidente obteniéndose células más eficientes o permitiendo aplicaciones diferentes, como por ejemplo, en arquitectura.

En las siguientes secciones veremos en detalle algunos de estos diseños aplicados en células basadas en CIS, desde la configuración convencional hasta las células multiunión.

1.3.2.1. Células solares convencionales de absorbente calcopirita

En la figura 1.6 se representa la estructura típica de una célula solar basada en CuInSe_2 , consistente en un sustrato de vidrio, generalmente soda cálcica (SLG) ya que mejora las eficiencias de las células [160][161], recubierto por una capa de Molibdeno de $1\mu\text{m}$ de espesor que actúa como contacto posterior. Sobre ella se deposita la capa absorbente CIS que actúa como semiconductor tipo p con un espesor entre 1 y $3\mu\text{m}$ y sobre ésta una capa ventana compuesta por una lámina de CdS tipo n de unos 50 nm en combinación con un óxido conductor transparente (OCT), generalmente ZnO o $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) de unas $0.6\mu\text{m}$. En la referencia [77] se puede ver un listado completo de capas ventanas alternativas al CdS para evitar el Cd que es tóxico para el medio ambiente. Se suele depositar en la superficie una capa antirreflectante para mejorar la eficiencia de la célula. Por último se deposita una rejilla metálica en la parte superior, por defecto Ni/Al, con el fin de extraer mejor la corriente fotogenerada en el interior de la célula. Ésta configuración en la que la luz incide directamente sobre el OCT en la parte opuesta al vidrio se denomina tipo sustrato[162].

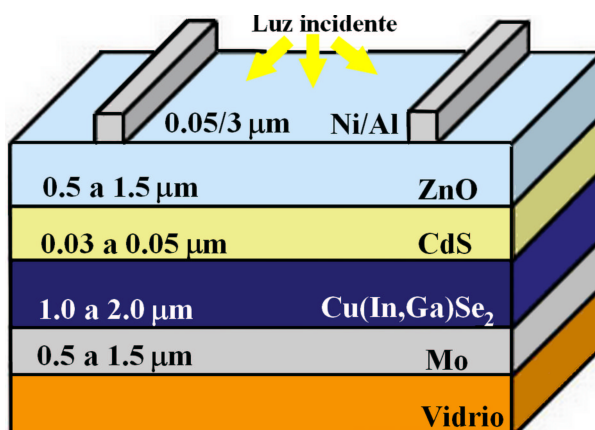


Figura 1.6: Esquema de la configuración básica de una célula solar de lámina delgada basada en CIGS.

En la tabla 1.2 se observan los valores de la energía de gap para varios compuestos ternarios de la familia I-III-VI₂.

Hay que tener en cuenta que las investigaciones acerca de estos dispositivos se dirigen principalmente al estudio, preparación y optimización de cada una de las capas constituyentes. En este trabajo centraremos nuestra atención en el semiconductor que actúa como absorbente en la célula solar fotovoltaica en lámina delgada.

Tabla 1.2: candidatos para aleaciones cuaternarias [163]

Baja energía de gap		Alta energía de gap	
Material	eV	Material	eV
CuInSe ₂	1.00-1.04	CuAlSe ₂	2.68
CuInTe ₂	1.00-1.15	CuInS ₂	1.53
CuInTe ₂	1.00-1.15	CuAlTe ₂	2.06
CuGaTe ₂	1.23	CuAlTe ₂	2.06
CuGaTe ₂	1.23	CuGaSe ₂	1.70
CuGaTe ₂	1.23	CuGaS ₂	2.50
AgInSe ₂	1.20	AgGaSe ₂	1.80
AgInSe ₂	1.20	AgAlSe ₂	1.66
AgInSe ₂	1.20	AgInS ₂	1.80
AgGaTe ₂	1.10-1.30	AgGaSe ₂	1.80
AgGaTe ₂	1.10-1.30	AgGaS ₂	2.55
AgAlTe ₂	0.56	AgAlS ₂	3.13

Gran parte de los esfuerzos actuales se centran en controlar la energía de gap mediante la sustitución parcial de In y/o Se por otros elementos del grupo II y VI, para así tener un compuesto cuaternario cuyo gap de energía se encuentre dentro del rango óptimo o sirva para diferentes aplicaciones.

Sin lugar a dudas, las aleaciones con Ga para formar $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGS), donde el valor del ancho de banda prohibido oscila entre 1.00-1.04 eV aproximadamente para el CIS y 1.70 eV para el $CuGaSe_2$ (CGS), han dado mejores resultados hasta la fecha, obteniéndose eficiencias de conversión entorno a 19.9% en escala de laboratorio con una cantidad relativamente baja de Ga ($x \approx 0,3$) y una energía de gap de 1.14 eV[79][164]. La mayor parte de las investigaciones se dirigen hacia este compuesto. Sin embargo, el Ga es caro y escaso. Además, para energías de gap mayores que 1.3 eV, la eficiencia de los dispositivos de CIGS está limitada por una degradación de las propiedades electrónicas y estructurales de las capas de $Cu(In, Ga)Se_2$ conduciendo a pérdidas en el factor de llenado (FF) y en el voltaje de circuito abierto (V_{OC}) [165][166].

Tabla 1.3: Eficiencias terrestres de células y submódulos medidas bajo el espectro global AM 1.5 (1000 W/m^2) a 25°C [167]

Clasificación	η^a (%)	Área ^b (cm^2)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF ^c (%)
<u>Silicio</u>					
Si (cristalino)	$25,0 \pm 0,5$	4.00 (da)	0.706	42.7	82.8
Si (multicristalino)	$20,4 \pm 0,5$	1.002 (ap)	0.664	38.0	80.9
Si (lámina delgada)	$16,7 \pm 0,4$	4.017 (ap)	0.645	33.0	78.2
Si (submódulo lámina delgada)	$10,5 \pm 0,3$	94.0 (ap)	0.492	29.7	72.1
<u>Células III-V</u>					
GaAs (lámina delgada)	$26,1 \pm 0,8$	1.001 (ap)	1.045	29.6	84.6
GaAs (multicristalino)	$18,4 \pm 0,5$	4.011 (t)	0.994	23.2	79.7
InP (cristalino)	$22,1 \pm 0,7$	4.02 (t)	0.878	29.5	85.4
<u>Si amorfo/nanocristalino</u>					
Si (amorfo)	$9,5 \pm 0,3$	1.070 (ap)	0.859	17.5	63.0
Si (nanocristalino)	$10,1 \pm 0,2$	1.199 (ap)	0.539	24.4	76.6
<u>Fotoquímicas</u>					
célula solar sensibilizada por colorante (Dye sensitized)	$10,4 \pm 0,3$	1.004 (ap)	0.729	22.0	65.2
Dye sensitized (submódulo)	$8,4 \pm 0,3$	17.11 (ap)	0.693	18.3	65.7
<u>Orgánicas</u>					
Polímeros orgánicos	$5,15 \pm 0,3$	1.021 (ap)	0.876	9.39	62.5
Orgánica (submódulo)	$2,05 \pm 0,3$	223.5 (ap)	6.903	0.502	59.1
<u>Dispositivos multiunión</u>					
GaInP/GaAs/Ge	$32,0 \pm 1,5$	3.989 (t)	2.622	14.37	85.0
GaInP/GaAs	30.3	4.0 (t)	2.488	14.22	85.6
GaAs/CIS (lámina delgada)	$25,8 \pm 1,3$	4.00 (t)	-	-	-
$a - Si/\mu c - Si$ (Submódulo delgado)	$11,7 \pm 0,4$	14.23 (ap)	5.462	2.99	71.3
<u>Calcogenuros</u>					
<u>en lámina delgada</u>					
$cuInGaSe_2$ (CIGS)	$19,4 \pm 0,6$	0.994	0.716	33.7	80.3
CIGS (submódulo)	$16,7 \pm 0,4$	16.0 (ap)	0.661	33.6	75.1
CdTe	$16,7 \pm 0,5$	1.032 (ap)	0.845	26.1	75.5

^aeficiencia^b(ap) = área de apertura; (t)=área total; (da)= área de iluminación designada.^cfactor de llenado

Otra posibilidad son las aleaciones con aluminio, perteneciente al compuesto calcopirita ternario CuAlSe_2 . En el sistema $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ (CIAS) el gap varía entre 1.00-1.04 eV para $x=0$ y 2.67 eV [168] para $x=1$, por lo que la cantidad de aluminio requerida para obtener un valor óptimo de gap de energía para la conversión fotovoltaica es inferior a la cantidad de galio necesaria en el sistema CIGS[169]. Se espera, por tanto, que la incorporación menor del elemento del grupo III produzca menos cambios en las propiedades estructurales y optoelectrónicas de la aleación[104]. Además de todo esto, el hecho de que el aluminio sea un material muy abundante y barato, hace que el $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ sea una alternativa viable al CIGS. Las mayores eficiencias en células solares basadas en CIAS (16.9%) han sido conseguidas por un método de coevaporación[94].

En la tabla 1.3 se muestra una relación de las mayores eficiencias de células solares para diferentes materiales obtenidos hasta la fecha. En la tabla 1.4 se expone una lista de eficiencias de células para diversos absorbentes basados en CIS.

El incremento de la energía de gap con respecto al valor del CIS no solo es beneficioso para un acoplamiento óptimo con el espectro solar. También existen ventajas prácticas en la fabricación a gran escala ya que un mayor voltaje y una menor corriente pueden permitir mayores anchuras de célula en la fabricación de módulos y menores pérdidas asociadas con las interconexiones entre células. Además, un ancho de banda mayor reduce el coeficiente de temperatura de funcionamiento de la célula solar para dar un aumento de la producción a temperaturas de operación típicas, las cuales pueden ser tan altas como 60°C. Por último, una mayor energía de gap permite nuevos diseños o configuraciones de células solares basadas en CIS[170].

Tabla 1.4: Mayores eficiencias de células solares para diferentes aleaciones de capa absorbente

Material	E_g (eV)	η (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Ref.
CuInSe_2	1.02	15.4	0.515	41.2	72.6	
Cu(InGa)Se_2	1.12	19.9	0.690	35.5	81.2	[79]
CuGaSe_2	1.68	9.5	0.910	14.9	70.8	[171]
CuInS_2	1.53	11.4	0.745	22.7	67.5	[172]
Cu(InAl)Se_2	1.16	16.9	0.621	36.0	75.5	[94]

1.3.2.2. Otras configuraciones de células basadas en CIS. Células semitransparentes, bifaciales y multiunión

Con los diseños y configuraciones alternativos de células solares basadas en calcopirita se pretende aumentar la eficiencia de conversión y explorar nuevas aplicaciones para que la opción fotovoltaica resulte en un aporte de energía realmente a tener en cuenta. En todas estas configuraciones, una de las cuestiones que suscita mayor interés es la sustitución del contacto posterior opaco de molibdeno por un óxido conductor transparente (OCT). En la figura 1.7 se representan esquemáticamente diferentes tipos de estructuras de células solares. La sustitución del Mo por un OCT permite que la luz pueda atravesar la célula semitransparente, lo cual es un requerimiento básico en los dispositivos multiunión (tandem) y, además, esa configuración semitransparente se puede aplicar en ventanas solares y en dispositivos bifaciales en los que la luz incide por ambas caras de la célula aprovechando mejor los fotones incidentes. De Vos ha determinado los límites de eficiencia para células solares con multiuniones como puede verse en la tabla 1.5 [173]. Sin embargo, a medida que aumentamos las capas aumenta la complejidad y el coste de producción. El principal reto para fabricar células tandem de buena calidad y eficientes consiste en identificar y desarrollar semiconductores con los gaps adecuados. Por un lado se necesitan materiales de gap ancho con un gap entre 1.5 y 1.8 eV para la célula superior con eficiencias por encima del 15 %, por otro lado, se requiere compatibilidad de la célula inferior con la superior, y finalmente, se necesita una interconexión efectiva transparente entre ambas células. En este

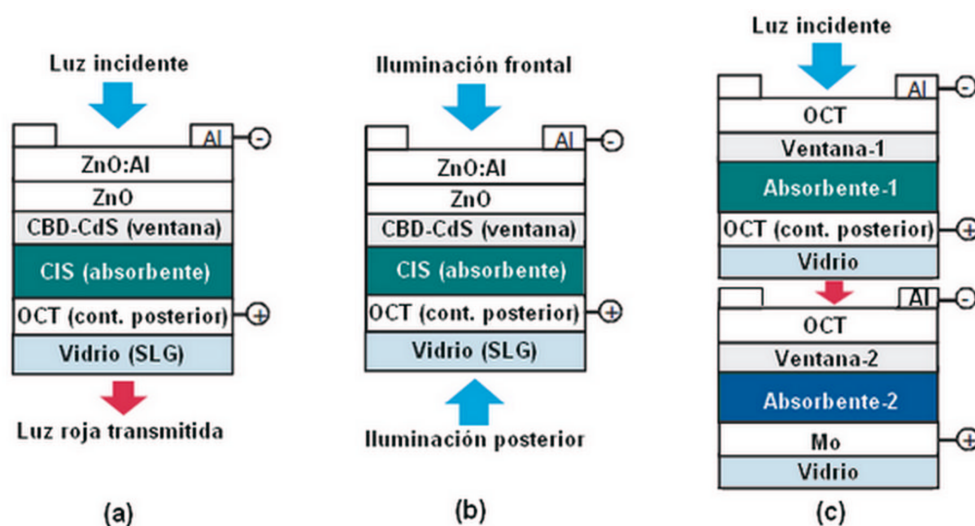


Figura 1.7: Diseños de células solares de lámina delgada basada en CIS (a) usando un contacto posterior de OCT tipo n^+ alternativo a la capa fina de Mo metálico, (b) con configuración de célula solar bifacial, y (c) multiunión de cuatro terminales (célula tandem).

punto, cabe imaginarse el papel de los OCT y los compuestos ternarios y cuaternarios como el $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ en este tipo dispositivos, para, en forma gradual, pasar de una capa absorbente a una ventana al variar la cantidad de aluminio, con un obvio acoplamiento automático de sus redes.

En todos estos dispositivos se emplean OCTs que son, en general, semiconductores tipo n degenerados con buena conductividad eléctrica y una alta transparencia en el espectro visible. De este modo, se asegura un contacto al dispositivo de baja resistencia y una transmisión al absorbente de la mayor parte de la luz incidente[159]. La conductividad de un OCT depende de la concentración de portadores y de la movilidad. Un incremento en la concentración de portadores puede resultar en un aumento de la absorción de portadores libres, lo que reduce la transparencia del OCT en la región de mayores longitudes de onda. Por consiguiente, incrementar la movilidad mediante la mejora de las propiedades cristalinas es el objetivo principal para obtener películas de OCT de buen calidad[174]. Además de esas propiedades optoelectrónicas, la estabilidad y pasividad mecánica y química de los OCTs son aspectos a tener en cuenta[175]. Los OCT se han estudiado en profundidad durante décadas debido a su amplio abanico de aplicaciones técnicas y en la bibliografía pueden encontrarse numerosas revisiones y estudios sobre el tema[174][176][177].

Se han publicado estructuras alternativas para células solares basadas en láminas delgadas co-evaporadas de CIGS y CGS usando $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ (ITO), óxido de estaño (SnO_2) y ZnO:Al (AZO) como contactos posteriores transparentes y conductores [178][179][180][181][182][183][184]. Se han alcanzado eficiencias alrededor del 15.2 % en células solares basadas en CIGS con OCT como contacto posterior y relativamente baja cantidad de Ga [178]. Sin embargo, se han publicado escasos trabajos relacionados con células solares de CIAS con contactos posteriores de OCT y están limitados a cantidades de Al bajas[185], obteniéndose eficiencias cercanas al 11 %. En general se ha observado que las películas de CIGS o CIAS con alta energía de gap ($E_g > 1,4$ eV) depositadas en contactos posteriores de OCTs, y en especial en AZO, presentan problemas que impiden obtener dispositivos de buena calidad. Uno de los retos actuales consiste en mantener las propiedades de las células de CIS con configuración clásica en dispositivos basados en CIS depositados sobre diferentes sustratos en lámina delgada.

Aunque suelen emplear una configuración convencional, otro tipo de dispositivos a mencionar de lámina delgada basados en CIS son las denominadas células de gap escalonado, en las cuales, la composición del material absorbente se varía en profundidad a fin de tener diferentes anchos de banda prohibido a lo largo del material[186]. En el caso de las calcopiritas ternarias en que la energía de gap se puede ajustar en un cierto rango al introducir aleaciones con diversos elementos, estos dispositivos se vuelven muy prometedores. En la tabla 1.5 se muestra una estimación de los

límites de eficiencia termodinámicos para luz solar no concentrada y las energías de gap óptimas realizada por Devos[173].

Tabla 1.5: *Estimación de los límites de eficiencia termodinámicos para luz solar no concentrada y las energías de gap óptimas[163][173]*

N de uniones	Eficiencia (%)	E_g (eV)
1	30	1.3
2	42	1.9-1.0
3	49	2.3-1.4-0.8
4	53	2.6-1.8-1.2-0.8
∞	68	

1.4. OBJETIVOS Y MOTIVACIÓN

El crecimiento de la población mundial y el encarecimiento de las fuentes de energía tradicionales, están acelerando e incrementando el estudio y desarrollo de fuentes de energía alternativas necesarias para cubrir las exigencias energéticas de la población. Por ese motivo, se están llevando a cabo numerosas investigaciones destinadas a encontrar materiales y diseños más eficientes para la conversión de la energía solar.

En este panorama se enmarca el trabajo de tesis que se presenta, cuyo objetivo general consiste en la preparación, caracterización y optimización de láminas delgadas del material calcopirita Cu(In,Al)Se_2 para aplicaciones fotovoltaicas. Se partirá de los compuestos ternarios calcopiritas CuInSe_2 y CuAlSe_2 depositados sobre vidrio por un método secuencial o de dos pasos consistente en la selenización en una caja parcialmente cerrada de grafito de capas metálicas precursoras secuencialmente evaporadas mediante cañón de electrones. Se caracterizarán y estudiarán las principales propiedades de las láminas delgadas y se optimizarán los parámetros de depósito y selenización, de forma que las películas obtenidas sean de la mayor calidad posible al menor coste.

Partiremos de los datos obtenidos con los ternarios mencionados y llegaremos al compuesto calcopirita cuaternario $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$, estudiando su comportamiento óptico, morfológico y estructural con la variación de la cantidad de aluminio, x , el espesor, la cantidad de selenio suministrada, etc. Así mismo, se estudiará la influencia de utilizar como sustrato vidrios recubiertos con varios óxidos transparentes conductores (empleados como contactos posteriores) en las propiedades de las láminas delgadas de CIAS. Se fija como reto el investigar las posibles interacciones en los sistemas Cu-In-Se y Cu-Al-Se para entender mejor la formación de las láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ sobre los diversos sustratos.

Capítulo 2

DETALLES EXPERIMENTALES

2.1. PREPARACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS DE $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ MEDIANTE UN PROCESO DE DOS ETAPAS

Las láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ con $x=\text{Al}/(\text{Al}+\text{In})$, ($0 \leq x \leq 1$) han sido preparadas mediante un proceso de dos etapas consistente en la selenización o incorporación térmica del Se en capas de los precursores metálicos (Cu, In y Al) depositadas mediante evaporaciones secuenciales sobre diferentes sustratos. Con este método de dos etapas se elimina la necesidad de tener que calentar los sustratos e introducir Se durante la evaporación de los precursores metálicos. A continuación, se describe en detalle cada una de estas etapas, así como los materiales y sustratos empleados.

2.1.1. Primera etapa: Evaporación secuencial de los precursores metálicos

El término evaporación se utiliza a menudo en un sentido genérico para referirse a diferentes procesos de depósito en los que el material depositado procede de la fase vapor mediante algún proceso de tipo físico. En los siguientes apartados describiremos las técnicas escogidas en este trabajo para el depósito de los metales precursores.

2.1.1.1. Evaporación por haz de electrones

La técnica de evaporación por haz de electrones (e-beam) se engloba en lo que se conoce como técnicas de depósito en fase vapor (Physical Vapour Deposition, PVD), en las que la lámina delgada se obtiene al condensarse en la superficie de un sustrato el vapor del material que se quiere depositar. Para obtener este vapor a partir del material sólido se recurre al calentamiento

por efecto Joule o, como en este caso, al bombardeo con partículas energéticas. El proceso de depósito ha de realizarse en vacío para evitar la oxidación de los materiales, la dispersión de los átomos o moléculas del material depositado mediante choques con las moléculas de la atmósfera y para aumentar la pureza de las láminas depositadas.

Los elementos básicos de los que consta el sistema de evaporación son:

- Cámara de vacío
- Sistema de bombeo: bomba rotatoria y turbomolecular
- Cañón de electrones
- Crisol
- Obturador
- Substratos
- Micobalanza de cuarzo
- Sistemas de control

En el caso que nos ocupa, el calentamiento se produce por el bombardeo de un haz de electrones de alta energía (generalmente varios KeV) sobre la superficie del material a evaporar producida por un cañón de electrones. Este cañón de electrones está formado por un filamento incandescente (cátodo) que emite electrones por emisión termoiónica. Los electrones emitidos son acelerados hacia un ánodo (crisol) polarizado a una tensión muy elevada (Kilovoltios). A menudo se incluye un campo magnético para curvar la trayectoria de los electrones y dirigirlos de forma controlada hacia el material contenido en el crisol. Con ello el filamento queda fuera de la vista del crisol reduciendo así la contaminación producida por los átomos evaporados desde el propio filamento. Este proceso se lleva a cabo en el interior de una cámara de vacío de forma que los átomos evaporados experimentan esencialmente un transporte libre de colisiones hasta su condensación sobre el sustrato[187].

Mediante este método es posible focalizar el haz de electrones en un punto (con la posibilidad de hacer un barrido sobre la superficie del crisol). La incidencia del haz sobre la superficie libera una alta densidad de potencia, siendo adecuado para la evaporación de materiales de alto punto de fusión. Como el crisol va refrigerado generalmente por agua, se evitan problemas de contaminación asociados a la desgasificación por el calentamiento de las paredes de la cámara de vacío y del crisol.

La evaporación mediante cañón de electrones constituye una técnica muy adecuada para la evaporación de materiales de alto punto de fusión, con una moderada carga térmica en el sistema de vacío. Permite también un mayor control de la temperatura del crisol, y con ello de la velocidad de evaporación. Por contra, este método es de mayor coste que otros tipos de evaporación

ya que requiere elementos más complejos y sofisticados equipos electrónicos de alimentación y de control del haz de electrones.

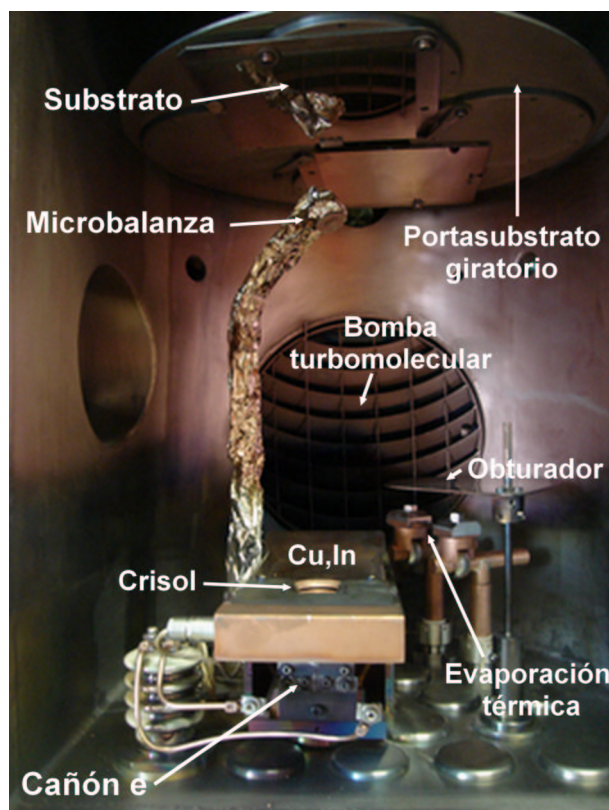


Figura 2.1: Interior de la cámara de vacío

El sistema empleado en la fabricación de las láminas delgadas realizadas para este trabajo está representado en la figura 2.1 y consta de una cámara de vacío cilíndrica de 43 cm de diámetro y 57.5 cm de alto, Pfeiffer Vacuum Classic 500, donde se alcanza un alto vacío del orden de 10^{-7} mbar gracias a una bomba turbomolecular apoyada por una rotatoria. El sistema tiene cuatro crisoles de grafito, lo que nos permite evaporar diferentes materiales sucesivamente sin necesidad de abrir la cámara rompiendo el vacío, seleccionando desde un controlador Genius externo el material que se quiere depositar en cada momento. Del mismo modo se ha colocado un obturador o “shutter” que impide el paso de material desde la fuente de evaporación cuando no se desee, un plato giratorio que actúa como porta substratos a una distancia de 36 cm por encima de la fuente, y una microbalanza de cristal de cuarzo oscilatorio para medir el espesor de las capas cuyo sensor está situado entre la fuente y el porta substratos cerca del centro de la cámara. Una descripción exhaustiva del resonador de cuarzo puede encontrarse en la referencia

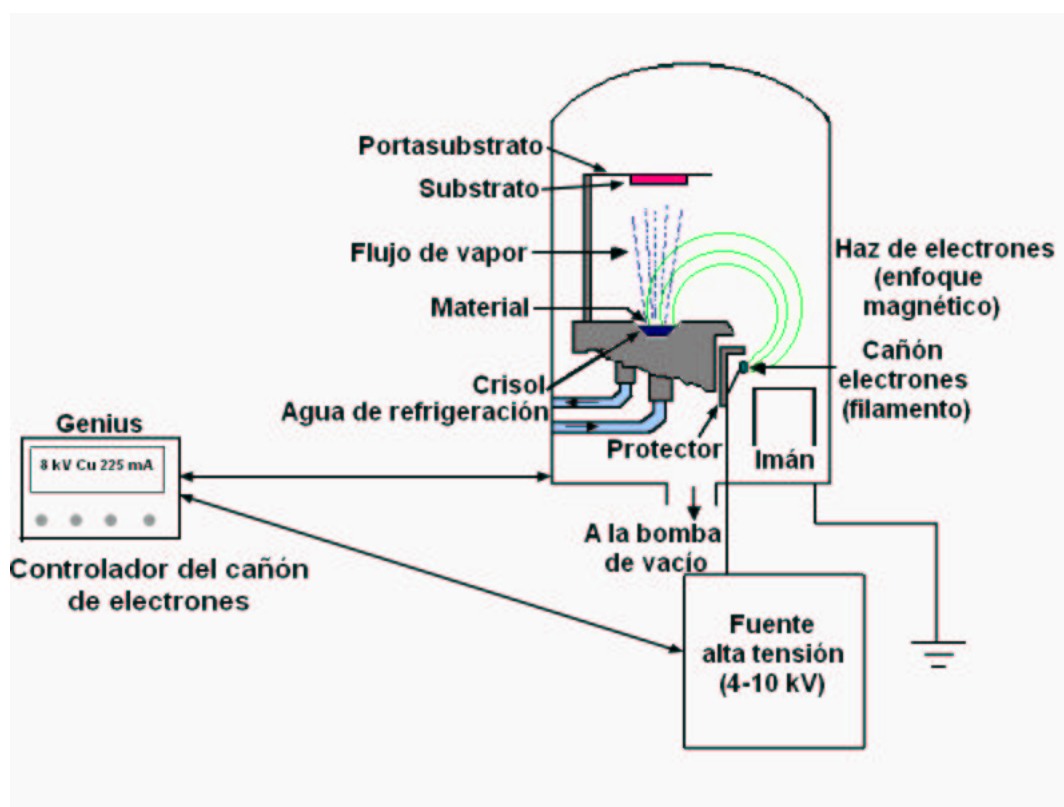


Figura 2.2: Esquema del sistema de evaporación con cañón de electrones

[187]. Tanto los crisoles como la cámara y bombas de vacío y el cañón de electrones están refrigerados por agua.

El sistema evaporador por cañón de electrones está constituido por varios elementos. La fuente HVP (high voltage power supply) genera la alta tensión necesaria para operar el evaporador instalado en la cámara de vacío. La fuente permite una salida máxima de 5 kW, mientras que la tensión puede moverse en un rango de 4 a 10 kV, y la corriente de emisión de 0 a 500 mA, siendo ambos márgenes libremente ajustables. La tensión y la corriente se ajustan con el controlador Genius, realizándose el intercambio de datos a través de los cables de control. La operación de la fuente sólo es posible en combinación con el resto de los elementos que componen el sistema: el controlador, el sistema de vacío con el crisol y el filamento que al calentarse emite electrones que son despedidos como haces. Con el sistema controlador Genius se pueden seleccionar la amplitud y frecuencia del haz de electrones, así como la corriente de emisión, que multiplicada por la diferencia de tensión constante aplicada al filamento determinará la potencia de trabajo. En la figura 2.2 se muestra un esquema del sistema de evaporación.

Los substratos de vidrio utilizados (apartados 1.3.2.2 y 2.1.3.2) se colocan sujetos por tornillos sobre la plataforma giratoria que constituye el portasubstratos, rotando a 60 rpm con el fin de mejorar la uniformidad de la película y no se calientan previamente. Cuando se ha alcanzado una presión base de alrededor de 2×10^{-7} mbar o inferior y se abren las llaves de refrigeración, se enciende la fuente de alto voltaje y se hace pasar corriente por el filamento, aumentándola lentamente. El material a evaporar se mantiene tapado con el obturador hasta que se alcanzan las condiciones deseadas, momento en el que se abre el obturador y se inicia el depósito sobre el substrato. El mismo proceso se repite secuencialmente para obtener los diferentes precursores metálicos sobre el substrato. Durante la evaporación de los precursores, una microbalanza con cristal de cuarzo oscilatorio mide el espesor de las capas individuales y la velocidad de evaporación. Una vez finalizado el depósito del material con el espesor deseado, se cierra el obturador para que tape el material base de evaporación y se procede a su enfriamiento.

La mayoría de los parámetros experimentales que intervienen en el proceso de evaporación han sido ajustados previamente por anteriores usuarios del equipo. Sin embargo, ciertos aspectos como la velocidad de evaporación de cada elemento, la secuencia de los precursores metálicos o la distribución de espesor de los metales sobre los substratos tuvieron que ser estudiados y ajustados. Aunque se abordará más adelante en profundidad, hay que mencionar en este apartado que se han probado numerosas secuencias de evaporación de los precursores metálicos entre las que destacan: III/Cu, Cu/III, III/Cu/III, III/Cu/III/III/Cu/III, In/Cu/Al/In, Al/Cu/Al/In, etc, siendo III=In, Al donde el Al ha sido depositado por evaporación térmica.

2.1.1.2. Evaporación térmica del Aluminio

Para el caso del Aluminio se ha optado por un método más sencillo y barato, más adecuado a elementos con bajo punto de fusión. La evaporación térmica consiste básicamente en la evaporación de un material mediante el calentamiento por efecto Joule de un filamento, recipiente o crisol. El sistema utilizado en nuestro caso se muestra en la figura 2.1 y consta de un crisol de un metal refractario de alto punto de fusión como el Tungsteno sujeto por dos electrodos de Cu alimentados con una fuente de corriente alterna suministrada por un reotrón. La alimentación eléctrica se hace desde el exterior de la campana de vacío para evitar la formación de descargas eléctricas entre los hilos del contacto.

La combinación de las dos fuentes de evaporación (cañón de e^- y reotrón) nos permite reducir al máximo el tiempo entre el depósito de una capa metálica de Cu o In y el depósito de la

capa de Al, reduciendo así su posible oxidación.

El crisol con el material se mantiene tapado con el obturador durante su calentamiento. Hay que ir subiendo la temperatura lentamente para que el material se caliente uniformemente antes de evaporarse y evitar que salten fragmentos sólidos del crisol sin evaporarse. El resto del procedimiento de depósito de las capas delgadas es análogo a la evaporación por cañón de electrones del apartado anterior.

El principal inconveniente de este método reside en la mayor dificultad para controlar la velocidad de evaporación.

las condiciones típicas de evaporación empleadas fueron las siguientes:

Presión base: 2×10^{-7} mbar.

Intensidad de la fuente: Cu 215 mA, In 115 mA.

Intensidad del crisol: Al 150 A.

Tensión de la fuente: 8kV.

Velocidad de depósito: 6 Å/s para el Cu e In y 15 Å/s para el Al.

Velocidad de giro del portasubstratos: 1 vuelta/s.

2.1.2. Segunda etapa: Incorporación del Selenio en atmósfera controlada o Selenización

La segunda etapa del proceso de formación de las películas delgadas de Cu(In,Al)Se_2 es la incorporación del Selenio, en el proceso denominado selenización. Una vez evaporadas las capas metálicas de Cu, In y Al, se procede al tratamiento térmico de las mismas en presencia de vapor de Selenio en un horno de atmósfera controlada. Se trata de un horno tubular de 6 cm. de diámetro con dos zonas de calentamiento independientes, cada una de ellas provistas de un termopar y alimentadas por un reostato que permite alcanzar temperaturas controladas de hasta 900°C. En el interior del horno se instala un tubo de cuarzo que permite la entrada y salida de gas. Trabajos previos han demostrado que el tratamiento en flujo de Ar ($\phi = 0,5 \text{ l/min}$) produce los mejores resultados [162] por lo que en el presente trabajo se optó por esa vía.

La selenización consiste en la exposición de los precursores metálicos a un ambiente de Se reactivo resultando en la formación del compuesto selenizado deseado[116]. Los átomos de selenio se difunden dentro de las capas precursoras y reaccionan con el Cu, el In y el Al en la lámina. Así la secuencia y espesor de las capas de Cu, In y Al que van a ser selenizadas tiene

un fuerte efecto sobre la velocidad de reacción y la microestructura final[24]. La uniformidad en el espesor, el grado de aleación entre capas precursoras, la morfología y la configuración de las capas de los precursores metálicos son los principales factores que determinan la calidad de la lámina de CIAS obtenida después de la selenización.

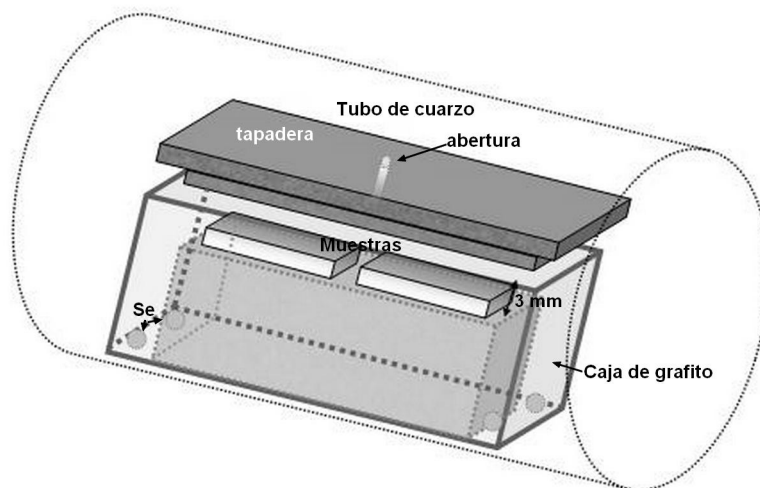


Figura 2.3: Esquema de la caja de grafito parcialmente cerrada empleada en la selenización

Un problema importante relacionado con la selenización de las láminas de CIAS es la pérdida de adherencia de la muestra al sustrato de vidrio debido a la expansión del volumen causada por la incorporación de Se en las aleaciones de Cu-In-Al que conducen a tensiones residuales en las capas de CIAS. Esta expansión en volumen causa considerable estrés en la intercara del sustrato y el CIAS, lo que resulta en el debilitamiento del enlace mecánico entre el sustrato y las capas activas [188].

Una solución para aumentar la adherencia y mejorar las propiedades estructurales empleada por algunos autores y seguida en este trabajo consiste en selenizar las capas metálicas en una caja de grafito parcialmente cerrada que contiene un exceso de selenio elemental que origina una sobre-presión de Se [24][189]. La caja rectangular, representada en la figura 2.3, contiene un soporte central donde colocar las muestras junto con dos huecos en los extremos donde se coloca el Selenio sólido elemental en forma de bolas o “pellets” y una tapadera con un pequeño agujero en el centro de 1 mm. de diámetro aproximadamente. La cristalinidad y la adherencia de la lámina aumentan debido a la alta presión de vapor de Se ya que la distancia entre la tapa y la

muestra es muy pequeña (3 mm). El agujero de la tapa permite equilibrar la sobre presión. La utilización de la caja de grafito juega tres papeles principales durante la formación de la lámina de CIAS[190]:

1. La alta presión de vapor de Se en el interior de la caja es beneficiosa para la formación de la calcopirita con una mejor cristalinidad.
2. Compensa alguna pérdida excesiva de Se lo que podría llevar a una mejor formación de los seleniuros.
3. Mejora la uniformidad superficial de las láminas.

En nuestro caso, en el horno se pueden cargar dos cajas de grafito con muestras de $6 \times 2 \text{ cm}^2$ de tamaño en cada una. En cada caja de grafito se introduce una cantidad de selenio que varía entre 60 y 240 mg junto con los precursores metálicos con diferentes configuraciones y espesores. Si se calcula teóricamente la cantidad de Se que se incorpora de manera efectiva en la formación del CIAS, ésta es muy inferior a la aportada inicialmente por nosotros. Esto se debe a que existen numerosos procesos de consumo de Se, como el mantenimiento de la sobre presión de Se, la difusión, el desplazamiento por el flujo de Ar además de la reacción química con los metales[191].

El proceso de selenización de las películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ se ha llevado a cabo en tres etapas basado en el conocido perfil de temperatura publicado anteriormente para la cristalización del CuInSe_2 [109] con alguna ligera modificación en la temperatura final alcanzada.

La elección de un perfil de selenización en etapas ha sido promovida por observaciones previas que han determinado que llevar las láminas directamente a la temperatura más alta para

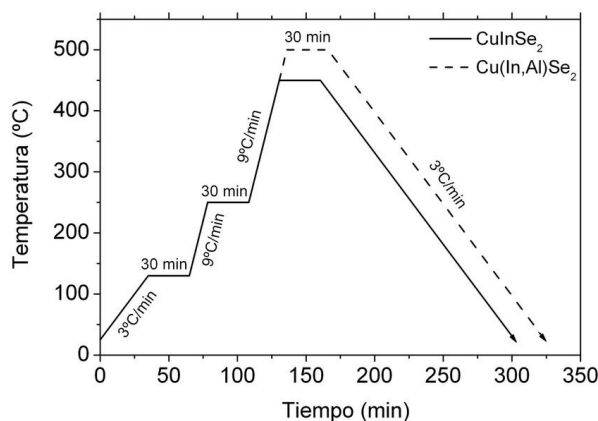


Figura 2.4: Perfil de tiempo-temperatura utilizado en la selenización

su selenización conduce a una peor morfología. Como muestra la figura 2.4, el proceso consta de tres etapas. En la primera, se eleva la temperatura hasta 130°C a un ritmo de $3^\circ\text{C}/\text{min.}$ manteniéndolo 30 minutos a esa temperatura para obtener una buena aleación Cu-In-Al ya que esta temperatura mantiene la aleación suficientemente estable. La segunda etapa, a 250°C , se alcanza a un ritmo mayor que el anterior ($9^\circ\text{C}/\text{min.}$) y sirve para fomentar la reacción de los precursores con el Se mediante la formación de seleniuros binarios. Al igual que en el paso anterior, las películas se mantienen 30 minutos a esa temperatura. En la tercera etapa se alcanzan los 450°C para el caso del CuInSe_2 y los 500°C para el $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ a un ritmo de $9^\circ\text{C}/\text{min.}$ y se dejan 30 minutos para promover la formación del CIS o CIAS y el proceso de recristalización. El incremento de la temperatura en el segundo caso respecto del CIS se debe a que la formación del Cu(In, Al)Se_2 comienza a partir de 487°C [192]. Finalmente, las muestras se dejan enfriar a un ritmo de $3^\circ\text{C}/\text{min.}$ hasta la temperatura ambiente. Se utiliza una baja velocidad de enfriamiento para evitar las tensiones en la película de CIS que se pueden generar al enfriarlas por los diferentes coeficientes de expansión térmica del vidrio y del CIAS[124].

2.1.3. Materiales y substratos utilizados

2.1.3.1. Elementos base

Los elementos base de evaporación utilizados se proporcionaron en forma de bolitas, gránulos o “pellets” con una pureza superior al 99.9%. De igual modo, se empleó bolitas de selenio elemental con una pureza del 99.99% y un peso cada una de aproximadamente 30 mg. La selenización se lleva a cabo en atmósfera de Ar utilizando botellas de gas elemental tipo B10 con la relación de impurezas siguiente: $\text{H}_2\text{O} < 3\text{ppm}$, $\text{O}_2 < 2\text{ppm}$ y $\text{C}_n\text{H}_m < 0.5\text{ppm}$.

2.1.3.2. substratos

Las capas delgadas de precursores metálicos se han depositado sobre substratos de vidrio de 2 mm de espesor y unas dimensiones de $15 \times 15 \text{ cm}^2$. El substrato de vidrio es una opción barata con superficies lisas, de alta calidad y resistencia a la corrosión y con gran potencial para su aplicación a dispositivos de grandes áreas.

En este trabajo se ha escogido vidrio soda cálcico (SLG), compuesto principalmente por SiO_2 (73% en peso), Na_2O (14%), CaO (9%), Al_2O_3 (0.15%) y MgO (4%) entre otros, siendo el más utilizado para aplicaciones fotovoltaicas. Se ha demostrado que, durante el crecimiento de las películas a temperaturas del substrato próximas al punto de ablandamiento del vidrio, los iones de Na difunden desde el vidrio al semiconductor, aumentando el tamaño de grano, pasivando

los efectos de las fronteras de grano, incrementando la conductividad tipo p y aumentando la densidad de portadores lo que se manifiesta en un mayor V_{oc} y una mayor eficiencia de las células solares [193][194][195][196][107]. En la bibliografía existen numerosos trabajos sobre la obtención de láminas delgadas de CIS o CIGS sobre diferentes sustratos, algunos basados en vidrio borosilicatos con menor cantidad de Na ($\sim 8\%$ en peso) como los vidrios Corning o Pyrex [197], y otros sobre sustratos libres de Na como aceros inoxidable [198]. La influencia de la difusión de Na ha sido investigada por varios autores en láminas de CIGS y CIS [108][199][200]. Sin embargo, hay muy pocas referencias sobre el uso de vidrios distintos al SLG en la preparación de láminas delgadas de CIAS [185][201][202]. Un estudio completo de los efectos del Na en las propiedades eléctricas del CIS ha sido publicado por Wei et al [161].

Se ha establecido un proceso de limpieza de los sustratos de vidrio que consiste en: limpieza con jabón y agua destilada en el lavavajillas. Además, se somete a los sustratos a un baño en agua destilada a 90°C durante 15 minutos y un secado rápido con aire comprimido.

Una vez optimizado el método de crecimiento del absorbente sobre el sustrato de vidrio, se ha procedido al empleo de capas de óxidos conductores transparentes (OCT) depositas sobre SLG como sustratos para crecer las láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ en la forma SLG/OCT/CIAS. Como OCT se han utilizado y comparado dos materiales distintos: óxido de indio dopado con estaño (ITO) y óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), preparados mediante pulverización magnetron desde blancos de óxidos cerámicos ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ 90:10 % en peso para ITO y $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 98:2 % peso para AZO) sobre vidrios SLG convencionales, y calentados en vacío a 350°C durante 20 minutos. Estas películas delgadas de ITO y AZO presentaron resistencia laminar por debajo de $10 \Omega/\text{sq}$ y una transmitancia óptica en el visible por encima del 90 % [203][204].

2.1.3.3. Tratamiento químico con cianuro potásico (KCN)

Los tratamientos químicos se realizan con el propósito de eliminar las fases secundarias de Cu-Se y reducir la rugosidad superficial.

La presencia de cierto exceso de Cu durante las etapas de reacción favorece la cristalización de los compuestos y la segregación de fases secundarias de Cu-Se resultando ser termodinámicamente favorable durante la formación de la calcopirita. Sin embargo, aunque resulte beneficioso para el crecimiento de la película, el exceso de estas fases resulta perjudicial para el rendimiento del dispositivo debido a su naturaleza altamente conductora y hay que eliminarlas.

Algunas láminas delgadas de CuInAlSe_2 presentan fases secundarias de seleniuros de cobre

después de selenizarlas a 450°C o 500°C, pero atacando las muestras con una disolución de cianuro potásico se puede eliminar el exceso de selenio elemental y de los seleniuros de cobre presentes en las láminas sin dañar el absorbente [205]. Con el ataque químico se consigue reducir el alto coeficiente de absorción en las colas de banda debido a la presencia de defectos y/o de las fases Cu-Se.

El tratamiento químico llevado a cabo en este trabajo fue establecido por anteriores investigadores [162] y consiste en una disolución en agua destilada de cianuro potásico KCN 0.5 M durante 2 minutos en un recipiente con agua calentada a 40 °C. Finalmente se aclararon con agua destilada para eliminar el exceso de KCN.

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS LÁMINAS PREPARADAS

Para la realización de este trabajo se emplearon una serie de técnicas básicas de análisis de fácil manejo y acceso para caracterizar las muestras. Dichas técnicas aportan los datos necesarios y suficientes para relacionar las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y eléctricas con los parámetros de preparación.

2.2.1. Topografía y espesor mediante perfilometría

El espesor y la rugosidad aritmética media de las capas precursoras de Cu, In y Al así como el de las películas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ se ha medido mediante un perfilómetro VEECO tipo DEKTAK 8 por barrido electromecánico de la muestra con una aguja de diamante cuya fuerza, velocidad y longitud de barrido pueden ser programadas. El equipo tiene una precisión en las condiciones de medida empleadas entorno a unos 10 Å. La aguja está acoplada mecánicamente al núcleo de un transformador diferencial de variable lineal (LVDT) y las variaciones de la superficie provocan que la aguja se mueva verticalmente. Las señales eléctricas correspondientes al movimiento de la aguja son producidas cuando la posición del núcleo del LVDT cambia. Este transformador produce una señal analógica proporcional al cambio de posición, la cual está condicionada y es convertida a un formato digital a través de un convertidor analógico-digital de alta precisión y almacenada en un ordenador para su manejo [206].

Para determinar el espesor de las láminas delgadas se realiza un escalón o surco con una punta afilada y delgada que vaya desde la superficie de la lámina hasta la superficie del sustrato teniendo cuidado de no rayar el vidrio.

Con el perfilómetro se puede determinar también la rugosidad de las láminas delgadas asociada a las finas irregularidades de la superficie. El programa de control del perfilómetro, DEKTAK

8, permite diversos cálculos de rugosidad. En nuestro caso se ha utilizado la rugosidad media aritmética $\overline{R_a}$, que nos da el promedio de la desviación respecto al valor medio[187]:

$$R_a = \left(\sum_i y_i - y_m \right) / n \quad (2.1)$$

donde el valor medio

$$y_m = \left(\sum_i y_i / n \right) \quad (2.2)$$

siendo n el número de puntos considerados.

Entre las ventajas de este método destacan la capacidad para medir sobre grandes áreas y su fácil operación. Sin embargo, es necesario ajustar la fuerza para minimizar el daño que la punta, por la presión ejercida, ocasiona sobre la superficie y tener en cuenta que su resolución lateral viene dada por el radio de la punta (del orden de media micra).

2.2.2. Caracterización estructural mediante Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X es una de las más empleadas y que mayor cantidad de información aporta para la caracterización estructural de materiales cristalinos. Esta técnica se utiliza principalmente para la identificación de fases presentes en la muestra y la determinación de parámetros relacionados con el estado físico de la misma, como por ejemplo el tamaño de medio de cristal, la textura, orientación preferencial o los parámetros de red.

El fenómeno de la difracción de Rayos X consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos X que se produce en determinadas direcciones de espacio. Significa que las ondas tienen que estar en fase, lo que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda.

La diferencia de camino para los rayos reflejados en dos planos atómicos sucesivos separados una distancia interplanar " d " determina la diferencia de fase de los campos eléctricos de las ondas provenientes de estos planos y por lo tanto la posibilidad de obtener interferencia constructiva que origina los picos de difracción típicos de cada material que vemos en los difractogramas. Si θ es el ángulo de incidencia, la diferencia de camino óptico es $2d \sin \theta$ (figura 2.5). Para que la interferencia entre estos dos rayos sea constructiva la diferencia de camino debe ser un número entero (m) de veces la longitud de onda incidente λ , lo que conduce a la *ley de Bragg* o condición de Bragg para obtener un pico de difracción[187]:

$$m\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.3)$$

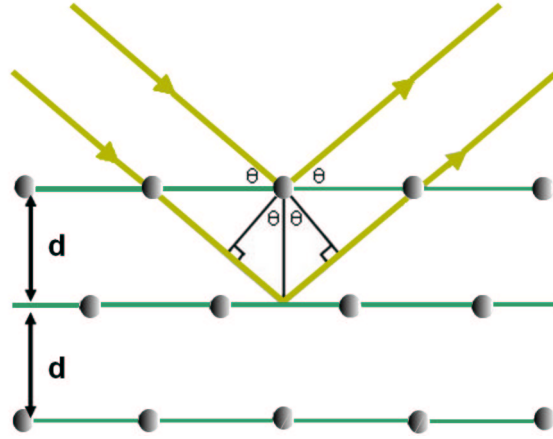


Figura 2.5: Reflexión de Bragg correspondiente a la familia de planos separados una distancia d .

donde m es un número entero denominado orden de la reflexión.

Para una onda incidente monocromática, una familia de planos, caracterizada por su distancia interplanar, da lugar a un máximo en la intensidad del haz reflejado para distintos ángulos de incidencia θ tales que: $\sin\theta = m\lambda/2d$ (con $m = 0, 1, 2, 3, \dots$).

Para denominar a cada una de las familias de planos atómicos separados una distancia d , se utilizan los índices de Miller ($h \ k \ l$) y denotan un grupo de planos perpendiculares a la dirección $[hkl]$ utilizando como ejes de coordenadas los ejes cristalográficos de una determinada estructura. Por medio de los datos que aportan los difractogramas, se puede calcular para cada estructura cristalina, tanto el valor de las distancias interplanares como el de los parámetros de red de la celdilla unidad, a , b y c (así como los ángulos entre los ejes α , β y γ). En una estructura tetragonal como la nuestra, $a = b \neq c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90$, con lo que:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.4)$$

y las direcciones de difracción están marcadas por el tamaño y forma de la celdilla.

Además, se puede obtener una primera aproximación del tamaño medio de cristal a partir de la anchura a mitad de altura de pico en el difractograma de rayos X por medio de la fórmula de Scherrer, según la cual el tamaño de cristal en la dirección del plano ($h \ k \ l$) viene dado por[207]:

$$S = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta} \quad (2.5)$$

donde S es el tamaño de cristal en nm, λ la longitud de onda de los rayos X en nm, θ el ángulo de difracción y B la anchura a mitad de altura del pico (FWHM) medida en radianes.

Así mismo, se puede obtener una estimación del grado de orientación preferencial de los cristales a lo largo de la dirección $(h\ k\ l)$ a partir de los patrones de XRD como la relación entre las intensidades del pico a determinar y el resto mediante la ecuación[208][209]:

$$F(h_1k_1l_1) = \frac{\frac{I(h_1k_1l_1)}{I_0(h_1k_1l_1)}}{\sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}} \quad (2.6)$$

donde $I(hkl)$ es la intensidad del pico (hkl) medida para la película y $I_0(hkl)$ es la intensidad en las fichas del "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" (JCPDS) para una muestra en polvo.

Las medidas de difracción de rayos X han sido realizadas con un difractómetro PHILIPS X'PERT utilizando como radiación incidente CuK_α ($\lambda=1.54056\text{\AA}$). Se han llevado a cabo en el Centro de Ayuda a la Investigación de la facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid. La interpretación de los difractogramas se ha realizado comparando los espectros experimentales con los picos de difracción dados por las fichas provistas por el "Joint Committee on Powder Diffraction standards" [210].

2.2.3. Caracterización óptica mediante espectrofotometría VIS-NIR

La caracterización óptica de nuestras láminas delgadas se centrará en la determinación del coeficiente de absorción óptico en la región espectral del visible (VIS) e infrarrojo cercano (NIR), prestando una especial atención a la obtención del borde de absorción o energía del gap del semiconductor.

Cuando la energía de la luz incidente coincide con la energía de transiciones electrónicas o vibracionales del material parte de los fotones incidentes son absorbidos. Entonces la intensidad de la luz I decae de forma exponencial con la distancia recorrida:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (2.7)$$

donde I_0 es la intensidad inicial y α el *coeficiente de absorción lineal* que mide la absorción o cantidad de energía absorbida por unidad de longitud. La magnitud α es una característica del medio absorbente que depende de la longitud de onda de la radiación y por tanto cada semiconductor tendrá su espectro de absorción correspondiente. El coeficiente de absorción

está relacionado con la parte imaginaria del índice de refracción complejo, k , llamado coeficiente de extinción, mediante la expresión[187]:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.8)$$

y se expresa normalmente en cm^{-1} .

En los semiconductores se distinguen cinco tipos fundamentales de absorción óptica. La vinculada a la variación del estado energético de los electrones enlazados con los átomos propios fue descrita en el apartado 1.1.3 y es la de mayor interés en el presente trabajo.

La dependencia del coeficiente de absorción α respecto a la energía en el extremo de absorción intrínseca está relacionado con la anchura de la banda prohibida o energía de gap de un semiconductor mediante la relación general:

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^n \quad (2.9)$$

donde A es una constante que depende de la naturaleza de la transición, la masa efectiva y el índice de refracción [52], E_g es la energía del gap, $h\nu$ es la energía del fotón incidente y n es un parámetro que caracteriza el proceso de transición electrónica entre las bandas de valencia y de conducción. Para transiciones directas permitidas $n=1/2$, para directas prohibidas n es $3/2$, $n=2$ para indirectas permitidas y $n=3$ para indirectas prohibidas. Para el $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$ se ha encontrado [52] que la variación de α con $h\nu$ sigue la relación:

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.10)$$

que sólo es válida en la región de incremento brusco de α , denominada borde de absorción. Esta relación indica que el borde de absorción fundamental es debido a transiciones directas permitidas entre bandas parabólicas.

La anchura de la banda prohibida E_g y la constante A se pueden obtener a partir de la ecuación anterior representando $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$. Esta curva tiene una parte lineal en la región de alta absorción cerca del borde de absorción fundamental. La intersección con el eje de abscisas $h\nu$ y la pendiente de esta línea recta nos da la energía de gap E_g y la constante A , respectivamente.

El coeficiente de absorción de una lámina delgada puede determinarse por varios métodos, pero el más sencillo quizás sea el basado en medidas de transmitancia y reflectancia mediante un espectrofotómetro. En general son técnicas no destructivas, que no requieren preparación especial y con una resolución espacial, limitada por la longitud de onda, del orden de un micrómetro.

2.2.3.1. Medida de la Transmitancia y reflectancia (T y R)

Las medidas de transmitancia, T , y reflectancia, R , se han llevado a cabo a temperatura ambiente por medio de un espectrofotómetro de doble haz PERKIN ELMER LAMBDA 9, variando la longitud de onda incidente entre 350 y 2000 nm a intervalos de 2 nm. En un espectrofotómetro de doble haz la luz de la fuente se divide en dos haces mediante un pulsador de luz o chopper. Un detector mide la intensidad de un haz después de pasar por la muestra mientras que otro detector mide la intensidad del segundo haz, que no pasa por la muestra, con lo que automáticamente se corrigen las variaciones espectrales y temporales en la intensidad de la fuente[187].

Dos fuentes de radiación, una lámpara de deuterio (DL) y una halógena (HL), cubren el rango de longitud de onda de trabajo del espectrofotómetro. Además, nuestro sistema consta de dos monocromadores, los cuales permiten conseguir una alta pureza espectral, y de una esfera integradora con la cual se puede medir la reflectancia difusa y la transmisión dispersada. Un paso previo a las medidas de T y R consiste en realizar una corrección de fondo estableciendo una línea base a 100 % en el rango espectral elegido almacenándolo para las medidas siguientes. Las medidas de transmitancia se llevan a cabo colocando la muestra en el canal correspondiente a la izquierda de la esfera integradora manteniendo las dos aberturas del lado derecho de la esfera cubiertas con placas de sulfato de bario que es el material que recubre la parte interna de la esfera.

Para las medidas de reflectancia se utiliza como referencia una placa de sulfato de bario y se coloca la muestras en la parte derecha de la esfera integradora.

El desarrollo matemático y conceptual de las relaciones que rigen la absorción, transmisión y reflexión en láminas delgadas es complicado y arduo, por lo que en el presente apartado se darán únicamente unas nociones básicas para comprender el resultado final, remitiendo al lector a libros y publicaciones especializadas en el tema[211][212][213][162].

Básicamente, el sistema sobre el que se realizan las medidas ópticas está formado por varios medios materiales con sus respectivas interfases: aire-lámina delgada-substrato-aire, con índices de refracción, n_0, n_1, n_2 y n_0 , respectivamente. Así al incidir un haz de luz sobre la lámina se producen reflexiones y transmisiones múltiples en los diferentes medios dando lugar a una expresión para T y otra para R dependientes del índice de refracción así como del coeficiente de extinción, k , y del espesor de la lámina delgada, d . La resolución de las expresiones resultantes es complicada ya que conduce a múltiples soluciones, pudiendo encontrarse varias parejas de (n, k) para unos mismos T y R experimentales. Por lo tanto, resulta necesario adoptar unos criterios no ambiguos capaces de identificar cual es la solución correcta, considerándose frecuentemente

ciertas aproximaciones según el intervalo espectral y las condiciones de medida.

En nuestras condiciones experimentales no se han observado efectos de interferencia en los espectros, pudiéndonos restringir así a la región libre de interferencia. Bajo esta consideración en la región de alta absorción, las expresiones para la transmitancia y reflectancia total en una lámina delgada absorbente sobre un sustrato no absorbente han sido descritas por Connell [214]. Cuando el coeficiente de absorción por el espesor de la lámina, αd , tiene un valor grande, se puede obtener una expresión aproximada para T considerando que la reflectancia en la interfase sustrato-aire es nula, y que la reflectancia en la interfase aire-lámina y lámina-sustrato es la misma, $R_1 = R_2 = R$:

$$T \approx \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2.11)$$

Y despejando el α de la ecuación anterior se obtiene una expresión para el coeficiente de absorción óptico en función de T, R y el espesor de la película, d , que equivale a suponer que la transmitancia y reflectancia medidas son esencialmente las de la lámina:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{[(1 - R)^4 + 4T^2 R^2]^{1/2} - (1 - R)^2}{2TR^2} \right] \quad (2.12)$$

Esta expresión sólo es válida en tanto que las reflexiones múltiples dentro de la lámina y el sustrato puedan despreciarse, lo que ocurre en general cuando $\alpha > 10^3 \text{ cm}^{-1}$ con una precisión del orden del 10 % [214], que es el caso del CIAS.

2.2.4. Caracterización de la conductividad eléctrica

La caracterización eléctrica de semiconductores abarca varios parámetros entre los que destaca la conductividad eléctrica. En un semiconductor general donde tanto los electrones como los huecos actúan como portadores, la corriente de deriva bajo la aplicación de un campo eléctrico \vec{E} viene dada por la ley de Ohm mediante la expresión:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} = q(\mu_n n + \mu_p p) \vec{E} \quad (2.13)$$

donde σ es la conductividad, n y p la concentración de electrones y huecos, respectivamente, y μ es la magnitud de la velocidad de arrastre en un campo eléctrico de intensidad igual a la unidad llamada movilidad de arrastre. La conductividad σ es el inverso de la resistividad ρ según la ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q(\mu_n n + \mu_p p) \quad (2.14)$$

cuando $n \gg p$ ó $p \gg n$, la conductividad tomará las expresiones:

$$\sigma = qn\mu_n \quad (2.15)$$

$$\sigma = qp\mu_p \quad (2.16)$$

respectivamente, donde $\mu = \frac{q\tau}{m^*}$ con m^* la masa efectiva de los portadores y τ el tiempo de relajación entre colisiones de los portadores con la red, los defectos y otros portadores.

Como puede verse la conductividad es característica de cada material ya que depende de sus propiedades intrínsecas, estando involucrados los defectos que puede presentar el material[153]. En las láminas delgadas de CIAS la conductividad está afectada además por las fronteras de grano, como en otros semiconductores policristalinos. El modelo más aceptado supone que el desorden de los átomos en las fronteras de grano produce un gran número de defectos debido a enlaces atómicos incompletos formándose "trampas" que inmovilizan a los portadores. Todo ello reduce el número de portadores libres para la conducción eléctrica. Las trampas quedan así cargadas eléctricamente, creando una barrera de potencial que impide el movimiento de los portadores de un grano a otro, reduciendo su movilidad.

2.2.4.1. Medida de resistencia por el Método de las cuatro puntas de contacto

El método más común para la medida de la resistividad eléctrica de semiconductores es la técnica de las cuatro puntas de contacto. Se hace pasar una pequeña corriente constante a través de las puntas más externas y se mide el voltaje en las puntas interiores. El equipo empleado ha sido un VEECO FPP5000 que utiliza como electrodos cuatro puntas separadas 1.56 mm de distancia[155]. En láminas delgadas y relativamente blandas hay que tener cuidado para evitar que la lámina se perfora. Se ha demostrado que para láminas delgadas con un espesor mucho menor que el tamaño de la muestra la resistividad ρ viene dada por la ecuación[155]:

$$\rho = (V/I)2\pi s \quad (2.17)$$

donde s es el espaciado entre las puntas. En el límite cuando el tamaño de la muestra es mucho mayor que el espaciado entre las puntas, s , la resistencia eléctrica laminar ρ_s viene dada por la ecuación[215]:

$$\rho_s = \rho/d = (V/I)(\pi/\ln 2) \quad (2.18)$$

Donde d es el espesor de la muestra. De este modo, obtenemos la resistividad sin más que

multiplicar por el espesor de la película de CIAS.

2.2.5. Caracterización morfológica mediante Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

La herramienta base para el estudio de la superficie de películas delgadas es la Microscopía Electrónica de Barrido o SEM. En el SEM, un haz de electrones, la sonda del microscopio, es generado por un filamento incandescente. Los electrones emitidos son acelerados por una rejilla cercana polarizada positivamente. Este haz de electrones, en su viaje a través del vacío, tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre ellos. Un campo eléctrico, generado por unas placas, se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Por último, en su camino hacia la muestra, el haz es deflectado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, de manera que éstas permiten realizar un barrido en la zona que queremos estudiar.

Los productos de la interacción entre el haz y la muestra son los que se emplean para formar la imagen y son esencialmente: electrones secundarios, electrones elásticos, rayos X y cátodo-luminiscencia. Así, la imagen SEM se forma por barrido. El haz incide sobre un punto y produce un número de electrones secundarios que depende del material y de su forma. Si desplazamos el haz a lo largo de la muestra mediante las lentes deflectoras, podemos generar una línea y, superponiendo líneas, formar una imagen. El inconveniente es que en SEM no se dispone de información en 3D. La resolución límite del SEM viene dada por dos factores: el tamaño del haz de electrones y la extensión de la zona donde tiene lugar la interacción sonda-objeto. Ambos factores dependen a su vez de otros, como la energía del haz electrónico incidente. Ésta es seleccionable por el usuario y oscila entre 1 y 40 keV. A mayor energía mayor penetración del haz en la muestra y mayor focalización del mismo.

Para el estudio de las muestras se ha utilizado principalmente un Microscopio Electrónico de Barrido de 40kV JEOL JSM 6400, con una resolución de 35Å y dotado con detector de electrones retrodispersados (BSE) y sistema de microanálisis (XEDS) perteneciente al Centro de Microscopía y Citometría de la Universidad Complutense de Madrid. El voltaje de aceleración de los electrones utilizado, o lo que es lo mismo la energía de los electrones, ha sido de 20-25 kV consiguiendo imágenes entre 4000 y 20000x aumentos. Se han realizado micrografías de la superficie y de corte transversal con el objetivo de diferenciar las diferentes capas y el tipo de crecimiento de las mismas. El sustrato de vidrio no es conductor por lo que se carga eléctricamente impidiendo la adquisición de imágenes lo cual se ha solventado en la mayoría de los casos con cinta de grafito conductora o depositando una capa delgada de Au. La caracterización

morfológica se ha apoyado también en el microscopio HITACHI S2500 Scanning Electron Microscope perteneciente al Departamento de Energía del CIEMAT con las mismas condiciones de medida.

2.2.6. Caracterización composicional

2.2.6.1. Composición global usando Análisis de Dispersión de Energía de Rayos X (EDAX)

Los microscopios electrónicos de barrido llevan acoplado un sistema EDAX (Energy Dispersive Analysis X ray) que permite un análisis semi-cuantitativo del porcentaje en peso y atómico de los elementos de las muestras. Al incidir los electrones sobre la muestra, la emisión de rayos X producida por los diferentes elementos se usa para generar un par electrón-hueco que origina una señal que a su vez forma un espectro. Esta técnica permite conservar la estructura cristalina y obtener información de la composición. Se han llevado a cabo análisis puntuales en diferentes zonas de las muestras a 1000x aumentos para abarcar una mayor zona y estudiar así la uniformidad dentro de una misma lámina delgada. La caracterización de la composición se ha llevado a cabo en el Centro de Microscopía y Citometría de la Universidad Complutense de Madrid, con un Microscopio Electrónico de Barrido de 40kV JEOL JSM 6400, resolución de 35Å y dotado con detector de electrones retrodispersados (BSE) y sistema de microanálisis (XEDS).

2.2.6.2. Composición en volumen mediante Microanálisis por sonda de electrones (EPMA)

Un Microanalizador de Sonda Electrónica (EPMA) es una herramienta analítica no destructiva utilizada para la identificación de los elementos constituyentes y el estudio de su distribución de pequeñas cantidades de materiales sólidos. Funciona de manera similar a un microscopio electrónico de barrido: la muestra se bombardea con un haz de electrones focalizado y se miden las longitudes de onda y las intensidades de los rayos x característicos que provienen de la muestra, así como la cantidad de electrones secundarios y retrodispersados. Una característica destacada de esta técnica es que es apta para análisis en un amplio rango de áreas, desde micras hasta centímetros. Pueden medirse elementos desde el ${}^5\text{B}$ al ${}^{92}\text{U}$. Se emplea en gran variedad de campos como la ciencia de materiales, control de calidad, ciencias de la tierra como geología, mineralogía, en medicina, ciencias de la vida y la salud o medioambiente.

Los electrones de baja energía son producidos a partir de un cátodo de filamento de tungsteno y acelerados por un ánodo cargado positivamente de 10 a 30 keV. El ánodo tiene una abertura central y los electrones que pasan a través de él son colimados y focalizados por una serie de lentes

magnéticas y aperturas. El haz de electrones resultante es de aproximadamente $1\mu\text{m}$ de diámetro y puede ser desplazado por la muestra o utilizado a modo de punto para producir diversos efectos en la muestra. Estos efectos pueden ser: excitación de fonones (calor), catodoluminiscencia (fluorescencia de la luz visible), radiación de rayos X continua (radiación de frenado), radiación de rayos x característicos, electrones secundarios (producción de plasmones), producción de electrones retrodispersados, y la producción de electrones Auger.

Los rayos X característicos son utilizados para el análisis químico. Longitudes de onda específicas de rayos X son seleccionadas y contadas, ya sea por espectrometría por dispersión de longitud de onda (WDS) o espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS). WDS utiliza la difracción de Bragg de los cristales para seleccionar las longitudes de onda de rayos X de interés y dirigirlos a detectores de flujo de gas o detectores desellado proporcional. En contraste, EDS emplea un detector de semiconductores de estado sólido para acumular los rayos X de todas las longitudes de onda producidos a partir de la muestra. La composición química se determina comparando la intensidad de los rayos X característicos del material de la muestra con las intensidades de composición conocida (estándares).

El sistema EDS utilizado en este trabajo pertenece al Centro de Microscopía y Citometría de la Universidad Complutense de Madrid y consiste en un Microanalizador JXA-8900.

2.2.6.3. Distribución en profundidad por medio de Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Esta técnica se define como espectroscopías de superficie, debido a que la información que proporcionan afecta tan solo a unas pocas capas atómicas ($5\text{-}20\text{\AA}$) de la superficie del material. Sin embargo, la simple incorporación de una fuente de iones para remover las capas superficiales, permite la obtención de perfiles de concentración que proporcionan información de zonas internas del sólido.

Básicamente consiste en la ionización de niveles electrónicos de los átomos del sólido al hacer incidir un haz de fotones de alta energía. Los electrones emitidos directamente de estos niveles ionizados tienen una energía relativamente baja (menor de 2000 eV) y constituyen la señal específica de esta técnica. La energía cinética del fotoelectrón emitido viene dada por la expresión:

$$E_c = h\nu - E_B - \Phi \quad (2.19)$$

siendo $h\nu$ la energía de la radiación incidente, E_B la energía de enlace del electrón en el orbital atómico, y ϕ un término denominado constante del espectrómetro. Este término tiene en

cuenta la diferencia entre la energía E_c del electrón en la muestra y la medida en el analizador, debido a la diferencia entre los valores correspondientes de la función de trabajo (energía para extraer un electrón desde el nivel de Fermi al nivel de vacío). El valor de este parámetro se determina mediante calibrado de la escala de energía del analizador, tomando como patrón una muestra con energías de enlace bien definidas y estables, como puede ser el oro. De esta ecuación se deduce que la medida de la E_c de los picos de XPS identifica de forma directa la energía de los orbitales atómicos y consecuentemente al elemento correspondiente.

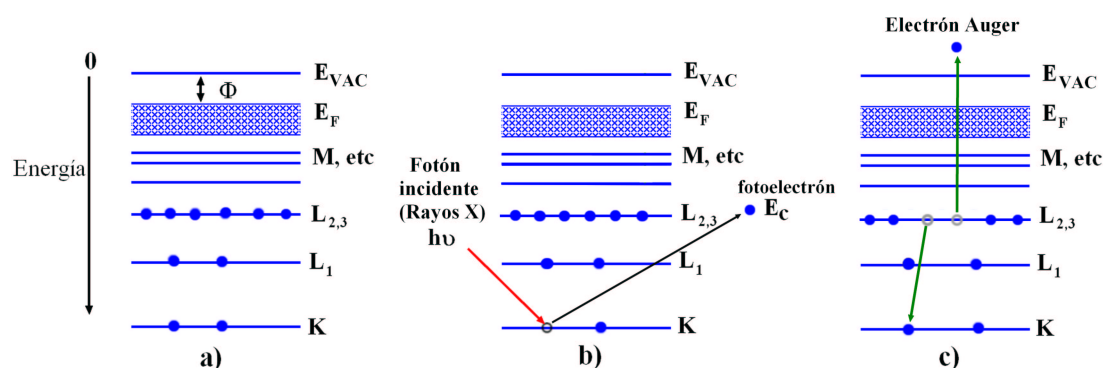


Figura 2.6: Diagrama esquemático de los niveles electrónicos de un átomo a) en su estado inicial, b) para el proceso de emisión XPS y c) del proceso de relajación que conlleva la emisión de un electrón Auger.

Para una medición de XPS se requieren condiciones de ultra-alto vacío debido a que a presiones mayores la tasa de adsorción de contaminación sobre la muestra puede ser del orden de varias monocapas atómicas por segundo, impidiendo la medición de la superficie que realmente se quiere analizar.

Después de producirse un hueco por la extracción de un electrón de una de las capas internas de un átomo, un electrón de un nivel de energía externo puede caer en esta vacante, resultando en un exceso de energía. Este exceso de energía puede ser liberada por la emisión de un fotón (fluorescencia de rayos x), o transferida a otro electrón, produciendo la emisión fuera del átomo de un electrón secundario a través de una transición no radiativa. La energía del electrón Auger corresponde a la diferencia entre la energía de la transición electrónica primaria y la energía de ionización para la capa de la cual el electrón Auger fue emitido. Esos niveles electrónicos dependen del tipo de átomo y del ambiente químico en el cual se encontraba el átomo. En general, para procesos de baja energía (1000 eV) dominará el efecto Auger, mientras que para energías superiores lo hará la emisión de rayos X. En la figura 2.6 se presenta un diagrama esquemático de los niveles electrónicos de un átomo en su estado inicial, después del proceso

de emisión XPS y después del proceso de relajación del átomo que resulta en la emisión de un electrón Auger.

La energía cinética del electrón Auger expulsado depende exclusivamente de los tres niveles de energía involucrados en el proceso:

$$E_{c,Auger} = (E_2 - E_1) - E_3 - E_B \quad (2.20)$$

donde E_1 es la energía del átomo con una vacante en un nivel interno (este es un estado altamente inestable), E_2 es la energía del nivel energético ocupado por el segundo electrón, E_3 es la energía del electrón que será expulsado en el efecto Auger y E_B , la energía de enlace del electrón en el orbital atómico.

Con el XPS se puede obtener una información cualitativa de los elementos presentes en una muestras, ya que la estructura electrónica de cada elemento es única. Así la determinación de la energía de los electrones fotoemitidos permite la identificación del elemento del cual se originó. Con estos datos se representan espectros de N número de cuentas en función de la energía de enlace E_B , lo que nos permite conocer los elementos detectados en la superficie a partir de los datos tabulados de las E_B de las diferentes transiciones atómicas consideradas. Cada elemento tiene su propio conjunto de picos XPS, cada uno de ellos correspondientes a los distintos niveles atómicos de que conste (s, p, d, f). En la tabla 2.1 se muestran diferentes niveles atómicos y su expresión que originan las diversas transiciones Auger y de XPS.

Tabla 2.1: *Nomenclatura espectroscópica de los niveles atómicos*[187]

n cuántico			Sufijo rayos X	Nivel rayos X	Nivel espectroscópico
n	l	j			
1	0	1/2	1	K	1s _{1/2}
2	0	1/2	1	L ₁	1s _{1/2}
2	1	1/2	2	L ₂	1p _{1/2}
2	1	3/2	3	L ₃	2p _{3/2}
3	0	1/2	1	M ₁	3s _{1/2}
3	1	1/2	2	M ₂	3p _{1/2}
3	1	3/2	3	M ₃	3p _{3/2}
...			

Como mencionamos al comienzo del apartado, con esta técnica se puede obtener información de la composición en función de la profundidad mediante el decapado iónico de la muestra. Este método consiste en eliminar material de la superficie bombardeando la muestra con iones, en este

caso de Ar^+ , dentro del mismo espectrómetro. Los resultados que se obtienen son intensidades de los elementos que quedan en la muestra frente al tiempo de bombardeo. Para convertir este tiempo en espesor de la muestra se utiliza un patrón establecido de Ta_2O_5/Ta con un espesor de óxido muy definido. El proceso de decapado iónico presenta el inconveniente de que puede reducir los óxidos a metal y deshidratar parcialmente algunos hidróxidos, así como producir redepósito de algunas especies.

Los datos de XPS se han obtenido empleando un espectrómetro Perkin-Elmer PHI 5400 equipado con una fuente de excitación con ánodo de $Mg K_\alpha$ ($h\nu = 1253,6$ eV) y un tamaño de haz de 1 mm de diámetro. Las condiciones típicas de operación han sido: cañón de rayos X 15 kV y 20 mA; presión en la cámara de análisis 10^{-9} Torr; energía de paso 89,5 eV para los espectros generales (0-1100 eV) y 35,75 eV para los espectros de alta resolución. Las intensidades se han estimado calculando el área bajo cada pico tras suavizar y extraer el fondo usando el método modificado de Shirley y ajustando la curva experimental a una Gaussiana-Lorentziana de proporción variable usando un algoritmo iterativo. Para considerar los efectos de carga sobre las energías de enlace medidas, se ha tomado como patrón de referencia la energía de enlace del pico C 1s ($E_B = 284,8$ eV).

El perfil de composición en función de la profundidad se ha obtenido mediante análisis XPS secuencial y decapado iónico usando un flujo de iones Ar^+ acelerados a 4,0 keV. La calibración del ritmo de sputtering iónico ($8,0$ nm min^{-1}) suele hacerse con un patrón de Ta_2O_5/Ta como se ha dicho, pero en esta ocasión se ha ajustado mediante análisis perfilométrico de una muestra idéntica a las estudiadas y de espesor conocido.

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CALIBRACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CRECIMIENTO DE LOS PRECURSORES METÁLICOS

Como vimos en la parte experimental, la formación de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ mediante selenización de los precursores metálicos evaporados consta de dos procesos (evaporación más incorporación térmica del Se) donde el primero influye en el segundo. Por tanto, el control de los parámetros de crecimiento de los precursores metálicos es de enorme importancia ya que determina en gran medida las características de las láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$. El depósito secuencial de las capas precursoras metálicas se lleva a cabo en el interior de una cámara de vacío, como se ha descrito previamente. La mayor parte de los parámetros experimentales que determinan el crecimiento de los precursores de Cu e In en el equipo utilizado en este trabajo fueron calibrados y optimizados en un trabajo de tesis anterior[162]. Sin embargo, aún quedan por determinar ciertos aspectos experimentales como la influencia de la microbalanza con cristal de cuarzo para el ajuste del espesor y de la velocidad de depósito, la homogeneidad en grandes áreas y propiedades relacionadas con la incorporación de Al. A continuación se resume la influencia de algunos parámetros experimentales sobre las propiedades de las muestras precursoras.

3.1.1. Ajuste del espesor mediante la microbalanza

Por medio del ajuste del espesor de las capas metálicas se regulan las relaciones atómicas $\text{Al}/(\text{Al}+\text{In})$ y $\text{Cu}/(\text{Al}+\text{In})$, las cuales determinan fuertemente las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y eléctricas de las películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$. Durante el proceso de evaporación dicho control se realiza mediante la utilización de una microbalanza con cristal

de cuarzo situada en el interior de la cámara de vacío. Dicha microbalanza utiliza las propiedades piezoeléctricas del cristal de cuarzo que van variando conforme se va recubriendo el cuarzo con el material depositado, siendo la frecuencia de resonancia inducida inversamente proporcional al espesor del cristal[216].

Se han ido desarrollando diferentes medidores de espesores cada uno consistente en una técnica de medida. El equipo experimental empleado en este trabajo emplea la técnica basada en la medida de Z , tratando al cristal de cuarzo como un sistema resonador acústico unidimensional. El espesor a partir de la frecuencia puede expresarse mediante la ecuación:

$$T_f = (N_q d_q / \pi d_f f_c Z) \tan^{-1} (Z \tan [\pi(f_q - f_c)/f_q]) \quad (3.1)$$

donde $Z = (d_q \mu_q / d_f \mu_f)^{1/2}$ es la relación de la impedancia acústica con los módulos de cizalladura de la película depositada y el cristal de cuarzo, μ_f y μ_q , respectivamente. d_f y d_q son las densidades de la película y del cuarzo (2.6 g/cm^3), y f_c y f_q las frecuencias de resonancia del cristal recubierto y sin recubrir (6MHz), así como $N_q = f_q l_q = 0.15 \text{ MHz} \cdot \text{cm}$ es la frecuencia constante para el cristal de cuarzo. Se ha demostrado experimentalmente que si se conoce la densidad del material depositado y el valor del número Z , entonces la ecuación anterior determina inequívocamente el espesor de la película. Los valores empleados en nuestro caso son:

- Cu: $d_f = 8,93 \text{ g/cm}^3$; $Z=0.437$
- In: $d_f = 7,30 \text{ g/cm}^3$; $Z=0.841$
- Al: $d_f = 2,70 \text{ g/cm}^3$; $Z=1.077$

Un parámetro importante de la microbalanza es la vida del cristal de cuarzo definida como XL (%) (Xtal life time). Se comienza entorno al 99 % y va disminuyendo conforme aumenta el espesor hasta valores alrededor del 77 %, ya que se ha establecido que por debajo de ese valor se obtienen datos erróneos.

Aunque la microbalanza es un instrumento preciso para la medida del espesor y de la velocidad de depósito durante el crecimiento de los metales, existe un desajuste entre el espesor real depositado y el medido por la microbalanza debido a la geometría de ésta respecto al sustrato. Se define así un factor de corrección geométrico denominado Tooling Factor (%) que considera la diferencia entre el espesor depositado sobre el sustrato (y medido posteriormente mediante perfilometría) y el cristal:

$$T(\%) = 100(T_s/T_x) \quad (3.2)$$

donde T_s =espesor medido sobre el sustrato.

T_x =espesor medido por la microbalanza.

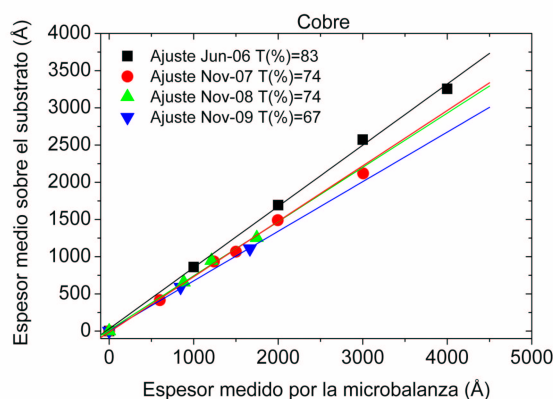


Figura 3.1: Comparación entre el espesor medido por la microbalanza y sobre el sustrato para el cobre.

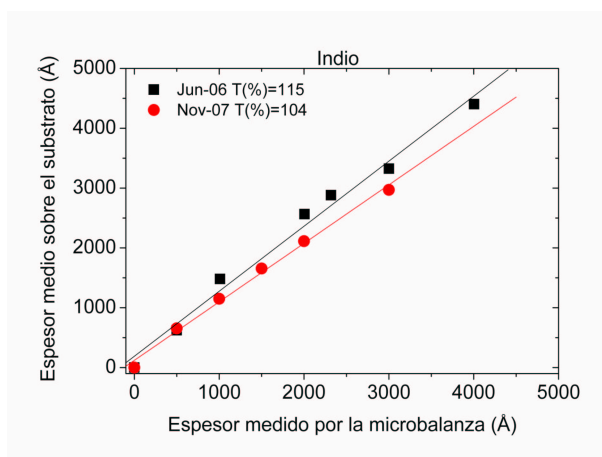


Figura 3.2: Comparación entre el espesor medido por la microbalanza y sobre el sustrato para el Indio.

El factor de corrección es diferente para cada metal por lo que se realizan medidas concretas para cada elemento. Estas diferencias pueden ser debidas a que además de los parámetros geométricos se añaden variaciones entre los valores de densidad y el factor Z de las láminas evaporadas y los introducidos en el programa del monitor de la microbalanza. Adicionalmente, debido al cambio del cristal de cuarzo, movimientos en el soporte de la microbalanza, limpieza de la cámara, etc, cada año se ha realizado un reajuste del factor de corrección geométrico para determinarlo con exactitud. Las figuras 3.1, 3.2 y 3.3 presentan la diferencia entre el espesor medio depositado sobre el sustrato (medido por el perfilómetro) y el medido por la microbalanza para el Cobre, Indio y Aluminio, respectivamente. Así mismo se muestra la evolución en

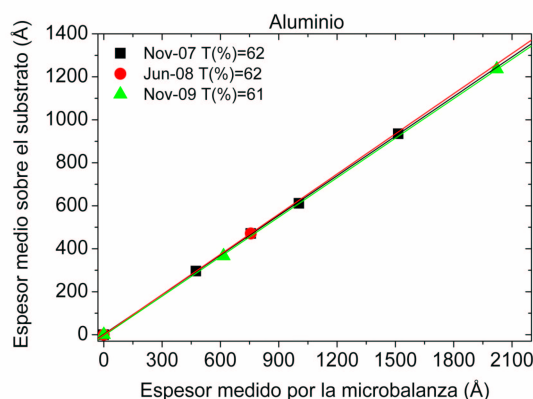


Figura 3.3: Comparación entre el espesor medido por la microbalanza y sobre el sustrato para el Aluminio.

función de los años transcurridos.

3.1.2. Distribución del espesor de los precursores metálicos en sustratos de 15x15 cm²

Uno de los principales retos de las técnicas de fabricación de láminas delgadas para aplicaciones fotovoltaicas es conseguir la mayor uniformidad posible de la composición y espesor en grandes áreas, ya que esto determina en gran medida las propiedades de las células solares de CIGS y CIAS.

Es importante determinar la geometría de depósito de las capas metálicas en sustratos de 15x15 cm² de área así como su posible evolución con el aumento del espesor, a fin de escoger las zonas más adecuadas para la posterior selenización en las cajas de grafito donde caben muestras de 6x2 cm². La posición óptima de los vidrios ha sido determinada previamente [162] entre varias posibilidades aunque la variación es mínima de una posición a otra. Una vez terminada la evaporación del metal se realiza un análisis topográfico del espesor de las capas mediante el perfilómetro con medidas en 25 puntos. Para ello se raya con una punta la muestra de 15x15 cm² cada 3 cm tanto en el eje x como en el y, de forma que queda una cuadrícula con 25 intersecciones. Se llevan a cabo unas 4 medidas en el entorno de cada intersección (en total 100 medidas del espesor). Con esto se obtienen mapas tridimensionales del espesor de las láminas delgadas como se muestra en las figuras 3.4, 3.5 y 3.6 para el Cu, Al e In con varios espesores medios.

Los mapas de gradiente de espesor para el Cu y el Al muestran un mayor espesor en la

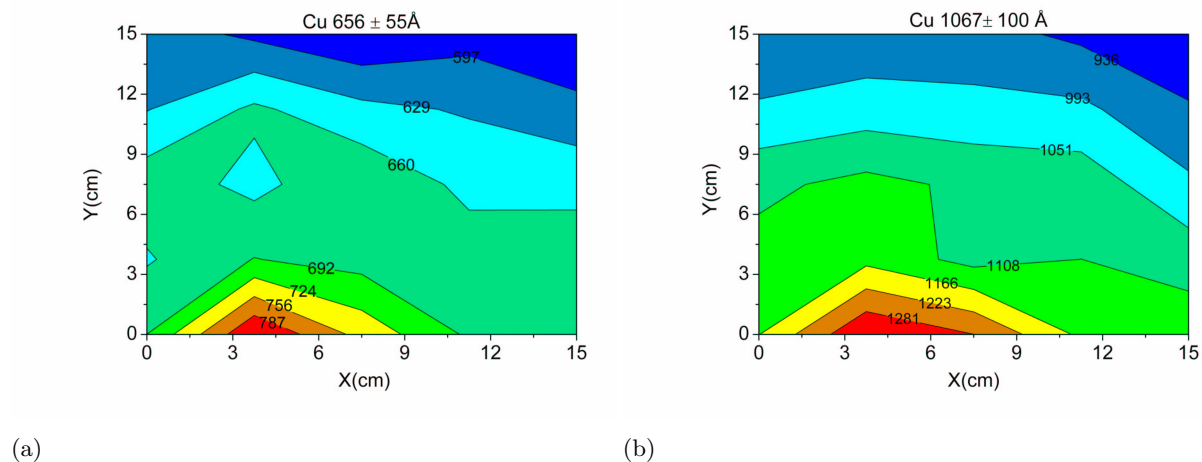


Figura 3.4: Representación tridimensional de la distribución del espesor de una capa de Cobre con valor promedio a) 655\AA y b) 1067\AA

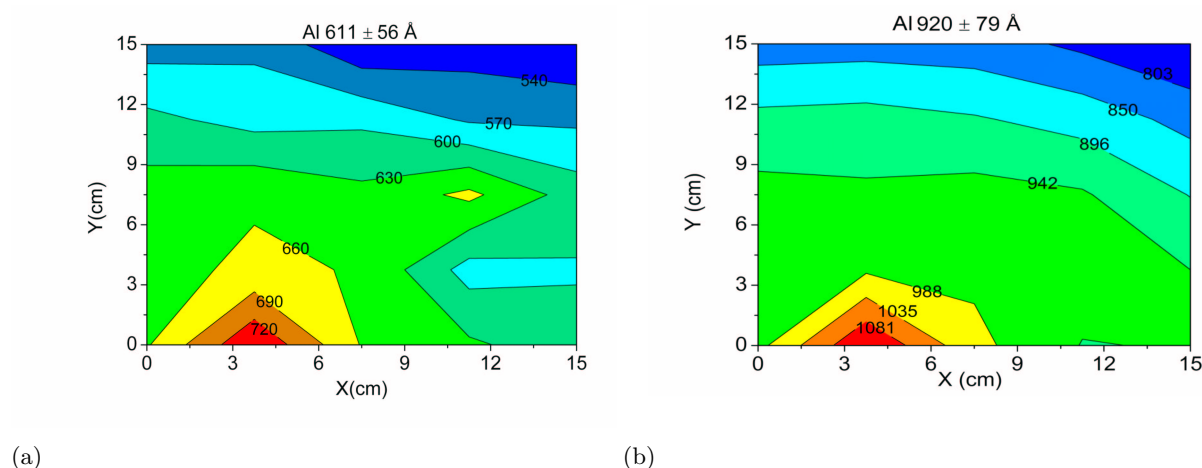


Figura 3.5: Representación tridimensional de la distribución del espesor de una capa de Aluminio con valor promedio a) 611\AA y b) 920\AA

parte inferior izquierda cercana al eje de rotación y decreciendo hacia la parte externa del porta-substratos. Se observa una distribución del gradiente de espesor similar para todas las pruebas realizadas independientemente del espesor de la capa de Cu y Al siempre manteniendo una tasa de depósito constante.

En el caso del In, también se observa una tendencia a la disminución del espesor hacia la parte superior derecha (correspondiente con la parte externa del portasubstratos) semejante a la

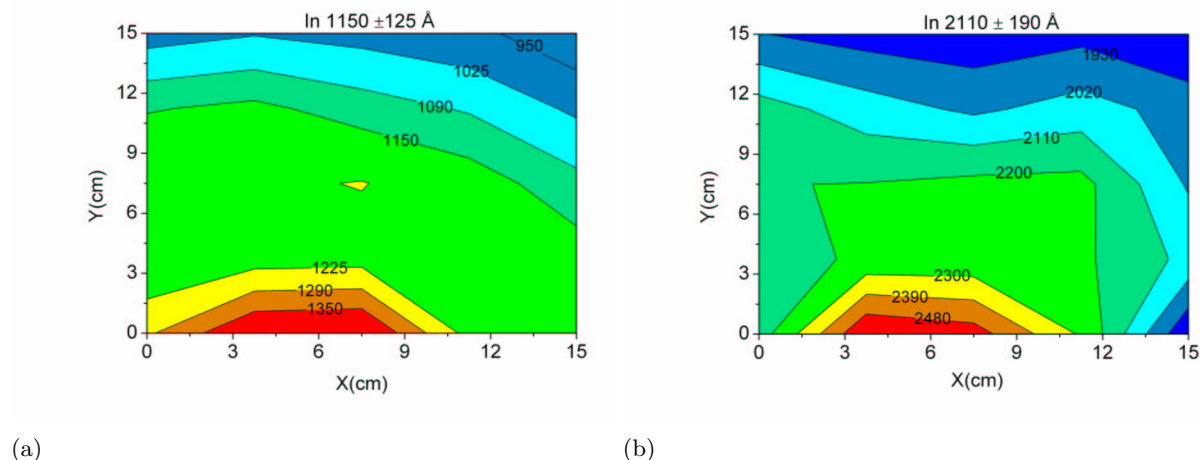


Figura 3.6: Representación tridimensional de la distribución del espesor de una capa de Indio con valor promedio a) 1150Å y b) 2110Å

del Cu y Al, como se observa en las figuras 3.6(a) y 3.6(b). La desviación standar del espesor respecto al valor medio de la muestra de 15x15 cm² se mantuvo inferior al 10 % en todos los casos, no dependiendo del incremento de espesor de la capa precursora metalica ni de la fecha de calibración, manteniéndose la desviación con respecto a la media al aumentar el espesor de la capa.

3.1.3. Estudio y caracterización de los precursores metálicos antes de la selenización

Gran parte de las propiedades del semiconductor CuIn_{1-x}Al_xSe₂ dependen fuertemente de la estructura, grado de aleación y morfología superficial de las capas precursoras metálicas. El presente trabajo se centra en muestras ya selenizadas por lo que el estudio completo y a fondo de los metales se escapa del objetivo principal de la tesis. Sin embargo, el sistema Cu-In ha sido estudiado en profundidad en anteriores trabajos [162] y se hará mención de las propiedades estructurales, morfológicas y eletroópticas de dicho sistema y de los sistemas Cu-Al y Cu-In-Al a lo largo del trabajo cuando sea necesario para una mejor comprensión de las características de las láminas selenizadas.

3.2. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LAS LÁMINAS DELGADAS SELENIZADAS

Después de la incorporación del Se en el horno a temperaturas entre 450-500°C se obtienen las películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ con el espesor deseado. A continuación se analizan los efectos en las propiedades estructurales de las muestras de CIS, CAS y CIAS producidos por la variación de parámetros tales como la secuencia de precursores metálicos, el espesor, la cantidad de Se aportada en la caja de grafito durante la selenización, la incorporación de Al, el ataque con cianuro potásico (KCN) o los efectos de los óxidos conductores transparentes (OCT) como sustratos.

3.2.1. Estructura de láminas delgadas de CuInSe_2 (CIS)

3.2.1.1. Influencia de la secuencia de precursores metálicos, el espesor y las condiciones de selenización

Se estudian las variaciones en las propiedades estructurales de las láminas delgadas selenizadas en función de la secuencia de los precursores metálicos, el espesor de las películas absorbentes y las condiciones de selenización.

Se ha comprobado por varios grupos que la secuencia u orden de depósito de los metales en procesos de evaporación tiene una cierta influencia en las propiedades finales de las películas de CuInSe_2 sobre todo en la adhesión y la morfología [116][109][217]. En este trabajo se han estudiado secuencias SLG/In/Cu, SLG/In/Cu/In y SLG/In/Cu/In/Cu/In.

En la figura 3.7 se representan los diagramas de difracción de rayos X típicos de dos muestras de CIS, que en este caso tienen el mismo espesor y diferente secuencia de los precursores metálicos. Se observan picos intensos y estrechos correspondientes a la estructura calcopirita del CuInSe_2 con orientación preferencial en la dirección perpendicular al plano (112). Para la correcta identificación de las diferentes fases presentes se utilizan los datos de las fichas correspondientes provistas por el 'Joint Committee on Powder Diffraction Standards' (JCPDS) de los índices (hkl) asignados a cada plano, el espaciado interplanar, d en Å, y la intensidad relativa de cada pico. La estructura calcopirita viene determinada inequívocamente por la presencia de los picos correspondiente a los planos (101), (103) y (211), como puede verse en la figura. De este modo, en la figura 3.7 se identifican picos principales relacionados con el CuInSe_2 (JCPDS n°40-1487), así como fases binarias minoritarias de seleniuros de cobre, CuSe y $\text{Cu}_{0.87}\text{Se}$ (JCPDS n°49-1456 y n°89-2734). La presencia de fases binarias de Cu-Se es un hecho habitual en las

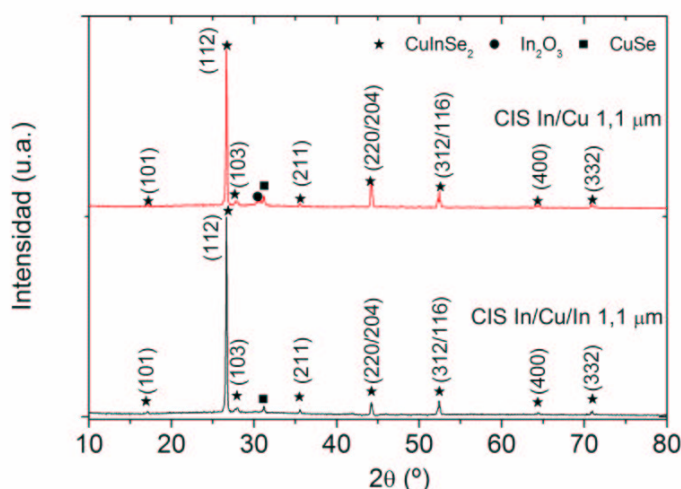


Figura 3.7: Diagramas de difracción de rayos X de muestras de CuInSe_2 de $1.1\mu\text{m}$ de espesor, secuencias de precursores metálicos SLG/In/Cu y SLG/In/Cu/In y selenizadas con 150 y 120 mg de Se respectivamente.

películas de CIS variando su estequiometría en función de la riqueza en cobre de las láminas. Se observa un pico ancho y de relativa baja intensidad asociado al In_2O_3 (JCPDS n°65-3170) en las muestras de CIS con la secuencia SLG/In/Cu. La presencia de esta fase binaria en regiones próximas a la superficie ha sido publicada previamente por otros autores en películas ricas en Cu[218][219].

La intensidad del pico (112), $I(112)$, medido en cuentas por segundo se representa en la figura 3.8(a). En general, las curvas presentan un máximo para cantidades entre 120-150 mg de Se, dependiendo del espesor de las láminas. La intensidad de la reflexión (112) es menor en todo el rango de cantidades de Se para las películas de CIS con secuencia SLG/In/Cu, seguidas por aquellas con multicapa SLG/In/Cu/In/Cu/In. Es la secuencia SLG/In/Cu/In la que presenta valores más altos para los espesores probados.

El tamaño medio de los cristales orientados en el plano (112), estimado a partir de la fórmula de Scherrer, de láminas delgadas de CuInSe_2 con diferente secuencia de precursores metálicos indica que la secuencia SLG/In/Cu/In tiene gran uniformidad en el tamaño de cristal en un rango mayor de cantidades de Se, con valores relativamente altos respecto a otros autores. Aunque las otras secuencias tienen algún valor ligeramente superior, la mayor heterogeneidad indica que son más sensibles a las condiciones de selenización.

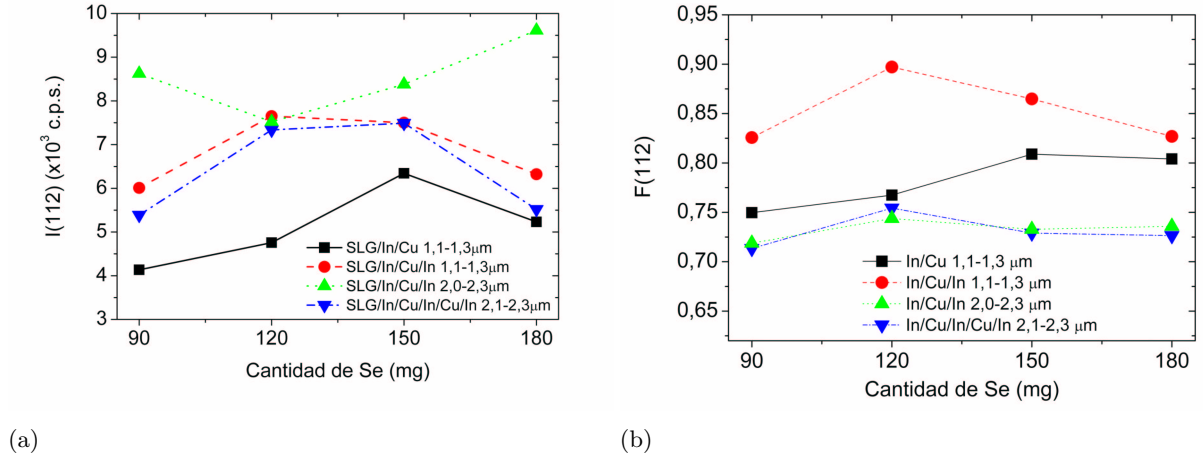


Figura 3.8: Intensidad del pico (112), $I(112)$, en cuentas por segundo a) y grado de orientación preferencial en el plano (112) b) de láminas delgadas de CIS en función de la cantidad de Se aportada en la selenización para varias secuencias precursoras metálicas.

La figura 3.8(b) presenta el grado de orientación preferencial en el plano (112), $F(112)$, determinado a partir de los diagramas de rayos X de muestras de CIS con diferentes secuencias de precursores metálicos. Las muestras de CuInSe_2 con secuencia SLG/In/Cu/In presentan un alto grado de orientación a lo largo del plano (112), $F(112)=0.9$, seguidas por las películas de CIS con secuencia SLG/In/Cu y SLG/In/Cu/In/Cu/In, con valores alrededor de 0.7-0.8. También podemos ver como a espesores mayores la diferencia entre la secuencia SLG/In/Cu/In y SLG/In/Cu/In/Cu/In (que tiene espesores menores de cada capa metálica) es mínima.

Existe cierta controversia sobre la ventaja de una alta orientación (112). Aunque algunos autores sugieren la formación de láminas de CIS con orientación (204)[220], está aceptado que la mayoría de las láminas crecidas por distintas técnicas presentan como pico principal el (112) y que una mayor orientación en esa dirección es beneficioso para un buen acoplamiento de red con la capa ventana a la hora de fabricar células solares[124].

Desde el punto de vista de las propiedades estructurales básicas, se puede concluir que la secuencia de precursores metálicos SLG/In/Cu/In produce mejores resultados en láminas delgadas de CIS evaporadas. Además, se observa que el incremento en el número de capas precursoras no mejora significativamente las propiedades de las láminas selenizadas, disminuyendo, por ejemplo la adherencia. Esto concuerda con trabajos más detallados cuyo objetivo era estudiar diferentes secuencias de precursores metálicos en láminas de CIS. Esta base será el punto de partida para

estudiar la secuencia precursora en películas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ y especialmente en muestras de CuAlSe_2 .

Se han estudiado también las variaciones en la estructura de láminas delgadas de CIS en función del espesor de la película absorbente y ciertas condiciones de selenización, como la temperatura o la cantidad de selenio introducida en la caja de grafito durante el proceso de selenización. A partir de ahora, la secuencia de precursores utilizada será SLG/In/Cu/In para todas las muestras de CIS.

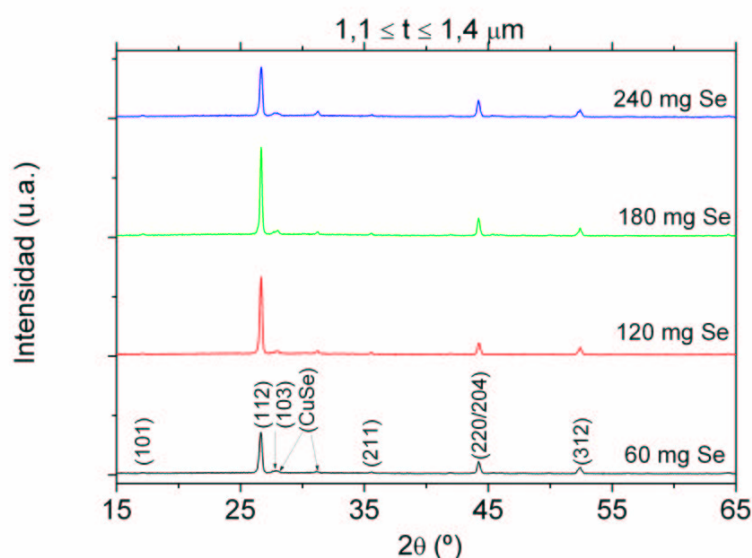


Figura 3.9: Difractogramas de muestras de CIS selenizadas a 450°C con varias cantidades de Se.

En la figura 3.9 se presentan los diagramas de difracción de rayos X de muestras de CIS selenizadas a 450°C con un amplio rango de cantidades de Se entre 60 y 240 mg. Los diagramas revelan que se han obtenido películas delgadas policristalinas de CuInSe_2 con estructura calcopirita y una fuerte orientación (112). Los datos también indican la presencia de fases binarias de seleniuro de cobre, principalmente CuSe y Cu_{2-x}Se . Los análisis de difracción reflejan que para la mayoría de las muestras la intensidad del pico (112) aumenta y la anchura a mitad de altura (FWHM) disminuye (por lo que el tamaño medio de cristal aumenta), cuando la cantidad de Se suministrada en la caja de grafito durante la selenización se encuentra en el rango 120-180 mg de Se para un tamaño de las muestras de $6 \times 1.5 \text{ cm}^2$ de área. Esto es indicativo de una mejor cristalinidad y menor densidad de defectos en las láminas. A partir de la anchura a mitad de altura del pico (112) y de la ecuación de Scherrer se obtienen para estas láminas en concreto

unos valores del tamaño medio de cristal ~ 90 nm, ligeramente mayores que los datos publicados anteriormente para esta y otras técnicas de preparación [91][1][221]. Así mismo, la orientación en el plano (112) tiende a aumentar con las cantidades de Se mencionadas anteriormente, lo que puede ser ocasionado por una disminución del desorden de las redes cristalinas y a reducirse cuando aumenta el espesor de la muestra.

En la figura 3.10 se observa la evolución con el espesor de la intensidad $I(112)$, factor de orientación preferencial en el plano (112), $F(112)$, anchura a mitad de altura $FWHM(112)(^\circ)$ y tamaño medio de cristal en el plano (112), $S(nm)$, de películas delgadas de CIS selenizadas a $450^\circ C$ con varias cantidades de Se. La intensidad del pico principal (112) y el tamaño medio de cristal $S(nm)$ aumentan conforme se incrementa el espesor de la lámina aunque de forma más continúa para las capas selenizadas con 180 mg de Se. Por otro lado, el grado de orientación preferencial en el plano (112), $F(112)$ y la anchura a mitad de altura $FWHM$ disminuyen con el aumento del espesor. Se observa que tanto un exceso como un defecto de selenio (240 y 60 mg de Se, respectivamente) empeoran los parámetros mencionados. Sin embargo, la cantidad óptima de Se aumenta con el incremento de espesor, observándose, por ejemplo, un mayor tamaño de cristal o mayor intensidad del pico (112) para las muestras más delgadas a menor cantidad de Se.

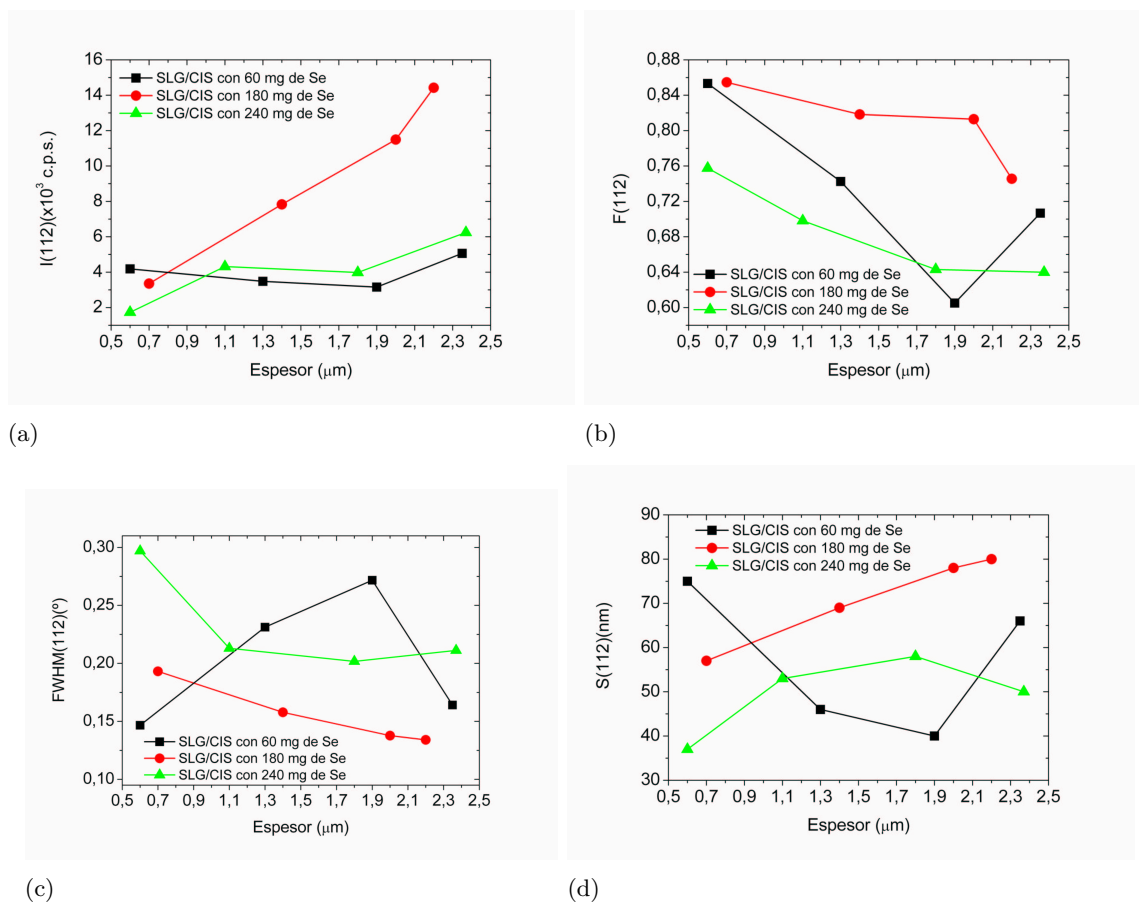


Figura 3.10: Intensidad $I(112)$ a), factor de orientación preferencial en el plano (112), $F(112)$, b) anchura a mitad de altura $\text{FWHM}(112) (^\circ)$ c) y tamaño medio de cristal en el plano (112), $S(\text{nm})$, d) en función del espesor de láminas de CIS selenizadas con varias cantidades de Se a 450°C .

La cantidad de Se que se necesita para optimizar el tamaño de cristal, la orientación preferencial, la cristalinidad y en general las propiedades estructurales de las películas se desplaza hacia valores más bajos a medida que el espesor de las láminas decrece. De esa forma, para las muestras más delgadas estudiadas de entorno a $0.6\mu\text{m}$ de espesor, 60 mg de Se son suficientes para conseguir una cristalización óptima mientras que para muestras más gruesas la cantidad se establece entre 120 y 180 mg. En cualquier caso, un exceso de Se superior a 180 mg deteriora las características estructurales, probablemente debido a que la atmósfera de selenización esté excesivamente sobre saturada de Se y las reacciones de formación del CIS se vean alteradas.

La cantidad de Se que se debe colocar dentro de la caja de grafito para producir una completa selenización de los precursores es difícil de precisar a priori. La estimación teórica de la cantidad

de selenio que se necesita es menor que la empleada realmente en este trabajo[191]. Esto se debe a que existen varios mecanismos de consumo de Se difíciles de controlar teóricamente como son el mantenimiento de la cantidad de Se, difusión, desplazamiento por el flujo de Ar o reacciones químicas con los metales que hacen necesario un aumento de la proporción de Se depositada en la caja de grafito respecto al valor esperado[191]. No obstante, el valor obtenido de Se que optimiza las propiedades estructurales de películas delgadas de CIS es menor que el empleado por otros autores con la misma técnica de fabricación [222][137][162][191].

Se ha estudiado también la influencia de la temperatura de selenización en las propiedades estructurales de las láminas policristalinas de CIS. Existe cierto acuerdo en que la formación del CuInSe_2 comienza a partir de $430\text{-}450^\circ\text{C}$ [223][137][224] y que la cristalinidad aumenta con la temperatura pero teniendo en cuenta el límite puesto por los vidrios soda cálcicos (SLG) que se reblandecen a temperaturas superiores a 550°C . En la figura 3.11 se presenta el tamaño medio de cristal y la orientación en el plano (112) de muestras de CIS de $0.6\mu\text{m}$ selenizadas a 450 y 500°C en función de la cantidad de Se suministrada. La cristalinidad y la orientación preferencial aumenta en todo el rango de Se utilizado al incrementar la temperatura de selenización hasta 500°C . Además, se observa una mayor homogeneidad del tamaño de cristal y la orientación para el rango de cantidades de Se probado, lo que indica una menor presencia de defectos intrínsecos y fases secundarias para cantidades de Se fuera del rango óptimo. De esta forma, se optó por selenizar las muestras posteriores de CIS, CAS y CIAS a 500°C , salvo contadas excepciones que se verán en secciones posteriores.

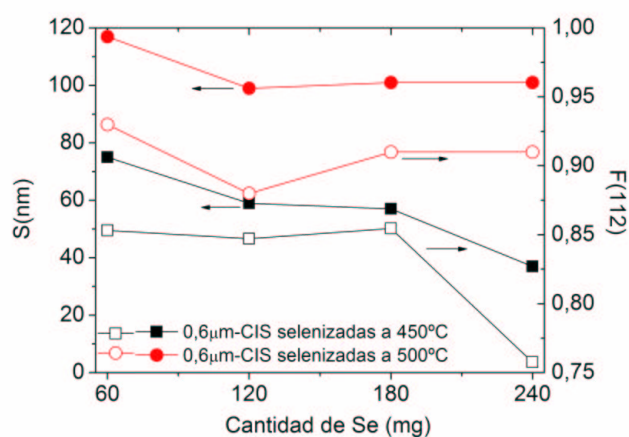


Figura 3.11: Tamaño medio de cristal $S(\text{nm})$ y orientación en el plano (112), $F(112)$ de películas delgadas de CIS selenizadas a diferentes temperaturas.

3.2.1.2. Efecto del ataque químico con cianuro potásico KCN

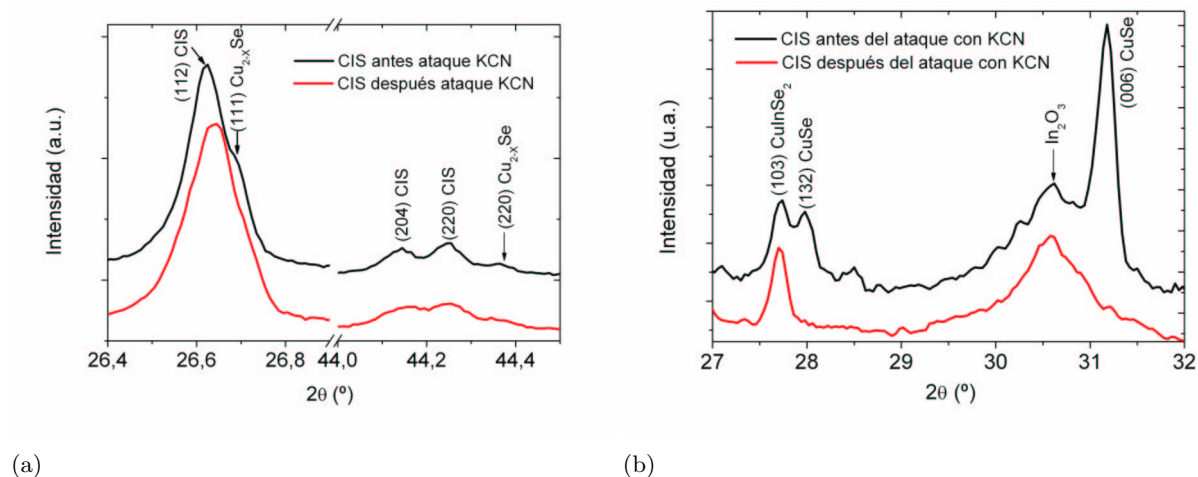


Figura 3.12: Diagrama de difracción de rayos X de una película delgada de $1.1\mu\text{m-CuInSe}_2$ con secuencia a) In/Cu/In y b) In/Cu selenizadas con 120 mg de Se antes y después del ataque químico con cianuro potásico KCN.

En general, junto a la formación de CIS se suelen detectar fases de Cu-Se, cuya intensidad y estequiometría dependen de la riqueza en Cu de las capas. La presencia de fases binarias de seleniuros de cobre promueve la formación de granos mayores de CIS y fomenta la cristalinidad de las láminas de CIS durante la selenización. Sin embargo, estas fases secundarias deterioran las propiedades eléctricas de los dispositivos basados en CIS incrementando la recombinación de portadores minoritarios y los defectos intrínsecos por lo que se requiere eliminarlas con un ataque químico de cianuro potásico (KCN)[205][225].

En la figura 3.12(a) se presenta una vista detallada antes y después del ataque químico con KCN del rango de ángulos de difracción de muestras de CIS donde aparecen picos asociados a fases binarias de Cu-Se. Se aprecia como los picos atribuidos a fases Cu-Se desaparecen dejando intacto al CuInSe_2 , a los posibles seleniuros y óxidos de In (figura 3.12(b)). Cabría esperar, como se verá en sucesivas secciones, que variaciones en la concentración de Cu y de Se produzca una evolución en las fases binarias de Cu-Se, de fases pobres en cobre como $\text{Cu}_{0.87}\text{Se}$ a fases más ricas en Cu como CuSe , Cu_{2-x}Se o Cu_2Se .

3.2.1.3. Influencia de los óxidos conductores transparentes (OCT) como sustrato

Una vez estudiadas y optimizadas las propiedades estructurales de las muestras de CuInSe_2 para diferentes casos, se analizan los efectos que produce en las láminas delgadas el recubrimiento

del sustrato de vidrio (SLG) con películas delgadas de óxidos conductores transparente (OCT) que actúan como contacto posterior, en este caso óxido de indio dopado con estaño ($\text{Sn}:\text{In}_2\text{O}_3$ o ITO) y óxido de zinc dopado con aluminio ($\text{Al}:\text{ZnO}$ o AZO).

En la figura 3.13 se muestra el espectro de difracción de rayos X de láminas de $1.1\mu\text{m}$ -CIS depositadas sobre vidrio recubierto con y sin ITO y AZO. Se han identificado picos correspondientes a la estructura calcopirita del CuInSe_2 y fases relativas al CuSe , así como picos asociados al In_2O_3 y al ZnO , de las capas de ITO y AZO, respectivamente. En capas relativamente finas de absorbente como las utilizadas, la contribución al espectro de difracción de las capas altamente cristalinas de ITO y sobre todo de AZO es muy notable.

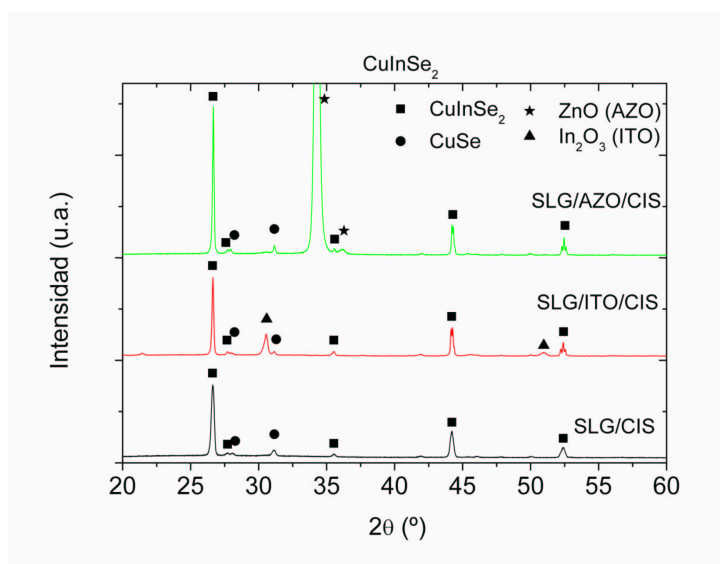


Figura 3.13: Difractograma de películas delgadas de CuInSe_2 de $1.1\mu\text{m}$ de espesor depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto por capas de ITO y AZO, selenizadas con 120 mg de Se.

En la figura 3.14 se observa en detalle el pico (112) normalizado de muestras de CIS sobre vidrio y OCT. En general todas las curvas presentan alta simetría excepto la correspondiente a $0.6\mu\text{m}$ -CIS/ITO/SLG donde se distingue la presencia de un pico asociado a fases de CuSe . Así mismo, se aprecia un ligero desplazamiento del pico (112) sobre AZO. El tamaño de cristal aumenta con la capa de AZO debajo del absorbente influenciado posiblemente por la alta cristalinidad y orientación del OCT. Esta diferencia entre las películas evaporadas en AZO y las demás es más acusada conforme aumenta el espesor.

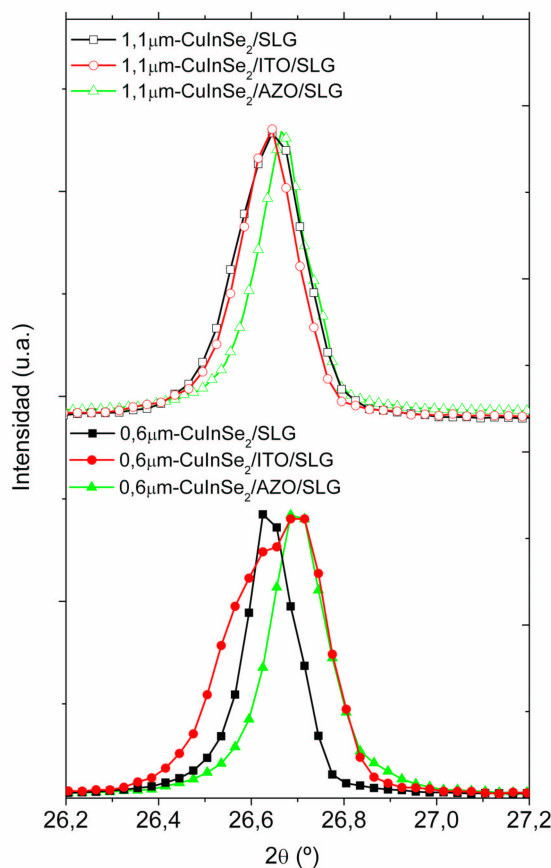


Figura 3.14: Detalle del pico (112) obtenido de los espectros de difracción de muestras de CIS depositadas sobre vidrio y OCT.

3.2.2. Estructura de películas delgadas de CuAlSe₂ (CAS)

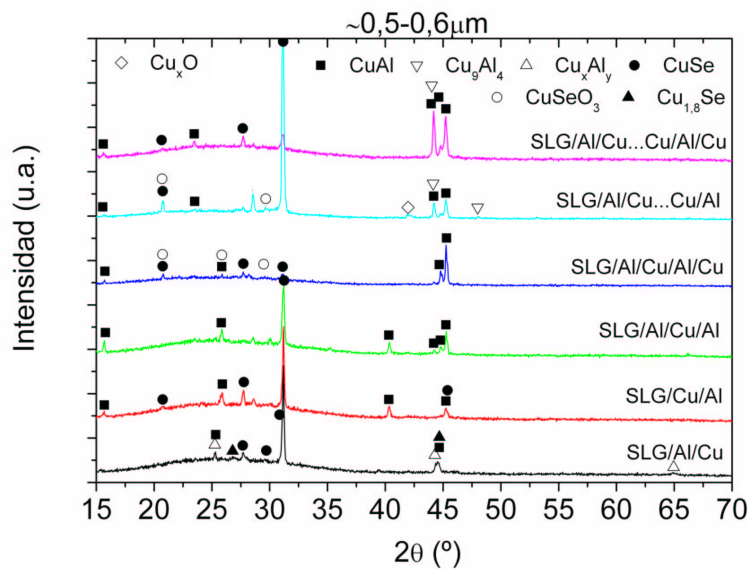
Una vez evaporados los metales en la cámara de vacío se selenizan en un horno a alta temperatura (entre 450-500°C) para obtener las películas delgadas de CuAlSe₂ con espesores entre 0.5 y 1.2 μm.

A diferencia del CuInSe₂, la formación de láminas delgadas policristalinas homogéneas de CuAlSe₂ mediante selenización de capas metálicas precursoras ha resultado no ser trivial y depende fuertemente de las condiciones de evaporación y selenización. Basado en el camino de formación del CIS, se asume que la reacción de obtención de la calcopirita ternaria CuAlSe₂ tiene lugar por medio de la reacción: $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Al}_2\text{Se}_3 \rightarrow 2\text{CuAlSe}_2$. Según la bibliografía, la formación del Al₂Se₃ comienza a 477°C [192], mucho mayor que la temperatura de formación de los seleniuros de cobre y de indio [192], por lo que el margen de formación del CAS es

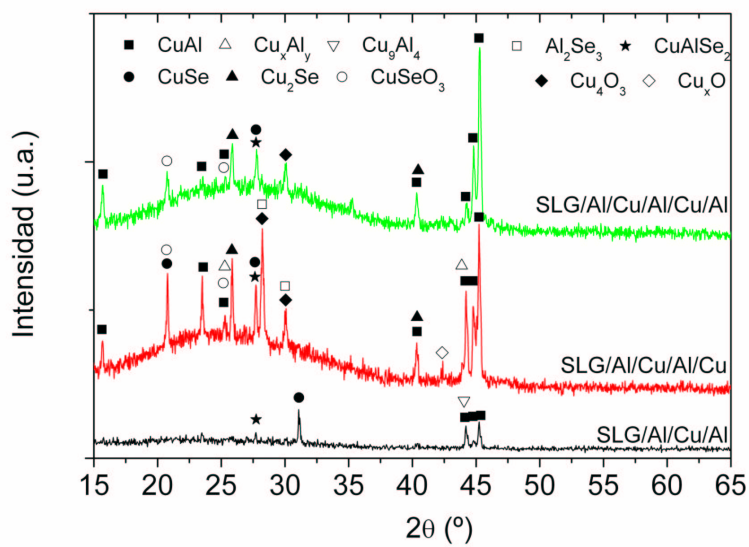
más limitado. Además, se ha comprobado que el Al metálico no reacciona bien al calentarlo a 500°C con el vapor de Se. La formación del binario Al_2Se_3 puede estar limitada por la oxidación superficial del Al debido a la humedad del ambiente o incluso a la oxidación en la propia cámara de evaporación que actúa como barrera para la incorporación de Se.

Mientras que la formación de monocristales de CuAlSe_2 está relativamente bien establecida [98][151], no existe un criterio claro acerca de la temperatura y las condiciones de formación de películas delgadas de CAS. Según los diferentes autores, las condiciones de formación del compuesto ternario homogéneo se consigue con temperaturas de 500°C e incorporando el Se en la secuencia de precursores metálicos [226], elevando la temperatura a 550°C durante 24 horas [58] o incluso a 580°C, sobre SLG o Si, incorporando el Se en la secuencia precursora [57].

3.2.2.1. Estudio de la secuencia de precursores metálicos



(a)



(b)

Figura 3.15: Espectro de difracción de rayos X de láminas metálicas precursoras con diferentes secuencias de evaporación de 2,3,4,9 y 10 capas, selenizadas con 240 y 120 mg de Se para obtener películas de CAS de a) 0.5-0.6 μm y b) 1.1 μm , respectivamente.

Se ha estudiado la influencia de diferentes secuencias de precursores metálicos en las propiedades estructurales de capas delgadas de CuAlSe_2 .

En la figura 3.15(a) y 3.15(b) se presentan los diagramas de difracción de rayos X de capas metálicas con diferentes secuencias selenizadas a 500°C con espesor final calculado entorno a $0.5\mu\text{m}$ y $1.1\mu\text{m}$, respectivamente. Se han probado las diferentes secuencias de evaporación basándose en la secuencia óptima para el CIS (SLG/In/Cu/In): SLG/Cu/Al, SLG/Al/Cu, SLG/Al/Cu/Al, SLG/Al/Cu/Al/Cu, SLG/Al/Cu/Al/Cu/Al/Cu/Al/Cu/Al/Cu/Al y SLG/Al/Cu/Al...Cu (10 capas). Se han observado picos correspondientes a fases binarias de Cu_xSe (identificadas principalmente como CuSe y Cu_2Se con JCPDS n°49-1456 y n°88-2043/44/45, respectivamente) y compuestos intermetálicos con diversas estequiometrías como CuAl (JCPDS n°65-1228), Cu_9Al_4 (JCPDS n°24-0003 y 65-3347) o $\text{Cu}_{6,10}\text{Al}_{3,90}$ (denotado como Cu_xAl_y en las figuras e identificado por medio de la ficha JCPDS n°19-0010). Adicionalmente, picos que pueden asociarse a fases de CuSeO_3 (JCPDS n°46-0790 y 70-0244), Al_2O_3 (JCPDS n°70-3321), Al_2Se_3 (JCPDS n°19-0048), Cu_xO (JCPDS n°89-2531, 78-2076 y 78-1588), Cu_4O_3 (JCPDS n°33-6480) y CuAl_xO_y (JCPDS n°71-0967 y 75-2361), han sido resueltos. La formación del compuesto ternario CuAlSe_2 esta claramente identificado por el pico (112) a $\approx 27.72^\circ$ y los dobletes (220/204) a 45.77° y 46.27° (con distancia interplanar, d , 1.98\AA y 1.96\AA , respectivamente) y (321/116) a 54.38° y 55.27° , respectivamente. Los picos asociados a las fases Cu-Al se localizan principalmente a 44.08° , 44.72° y 45.08° con distancias interplanares, d , 2.05\AA , 2.02\AA y 2.00\AA , respectivamente, de forma que los picos quedan inequívocamente determinados. El mismo argumento para las fases de Cu-Se ha sido detallado anteriormente[110].

Se observa un cambio en las fases presentes dependiendo de la secuencia empleada. Aunque para espesores inferiores a $1\mu\text{m}$ no se ha conseguido formar capas delgadas homogéneas de la calcopirita CuAlSe_2 sobre vidrio en nuestras condiciones experimentales, se aprecia que la mayor presencia de fases Cu_9Al_4 o Cu_xAl_y parece ser indicio de una posible formación del compuesto ternario a espesores mayores. Los difractogramas de capas metálicas selenizadas de $1\mu\text{m}$ de espesor aproximado con las secuencias precursoras SLG/Al/Cu/Al, SLG/Al/Cu/Al/Cu y SLG/Al/Cu/Al/Cu/Al se muestran en la figura 3.15(b). Se puede concluir que la formación del compuesto ternario CuAlSe_2 se verá favorecida por la secuencia de precursores formada, al menos, por tres capas metálicas de la forma SLG/Al/Cu/Al. Esto concuerda con otros trabajos experimentales donde la formación del CAS se logra mediante selenización de entre 6 y 9 capas de precursores [58]. Es decir, el aumento del número de capas puede favorecer una mejor interdifusión de los metales cuando tenemos espesores grandes de absorbente, aunque en nuestro caso ha bastado 3 capas para conseguir el compuesto en las condiciones adecuadas.

3.2.2.2. Influencia del espesor y las condiciones de selenización en la formación del CuAlSe_2

La figura 3.16 muestra los diagramas de difracción de láminas delgadas de CAS evaporadas sobre vidrio con secuencia Al/Cu/Al y selenizadas con dos cantidades de Se y varios espesores finales. Las muestras nombradas como 1.2 μm -CAS/SLG están formadas por una doble secuencia SLG/Al/Cu/Al/Al/Cu/Al. Las muestras más delgadas consisten en una mezcla de compuestos intermetálicos y Cu-Se sin descartar la posibilidad de Al_2Se_3 y CuSeO_3 pero sin llegar a conseguir la formación de compuesto ternario en ningún caso. Para espesores mayores, la formación del compuesto calcopirita ternario sobre vidrio se consigue con la mayor cantidad de Se probada (240 mg de Se en la caja de grafito) independientemente del espesor de las capas metálicas. Este resultado concuerda con trabajos previos donde se sugiere que una mayor presión de Se durante el calentamiento de los precursores favorece una mayor cristalización de las láminas de CAS[58]. Notar por tanto, que las muestras de la figura 3.15(b) no corresponden a las condiciones de Se adecuadas para la formación del CAS.

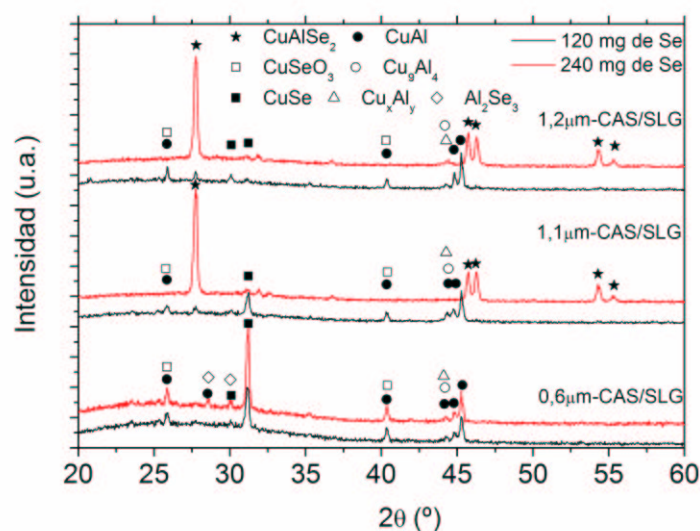


Figura 3.16: Diagramas de difracción de láminas delgadas de CAS de varios espesores evaporadas sobre vidrio con secuencia Al/Cu/Al y selenizadas con dos cantidades de Se.

Varios estudios en CuAlSe_2 revelan que la relación Cu/Al es crítica en la formación del CuAlSe_2 [13][101]. A fin de obtener láminas delgadas homogéneas de CAS, la relación Cu/Al ha

tenido que ser ajustada. El crecimiento de las muestras pobres en cobre promueve la formación de una fase denominada como de $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{Se}_z$ sobre sustratos de vidrio que resulta ser estable [101]. Basado en los compuestos CuInSe_2 y CuGaSe_2 , otros autores han propuesto la presencia de fases estables de $\text{CuAl}_2\text{Se}_{3,5}$ (o CuAl_3Se_5) para películas de CAS pobres en Cu [227]. Como se ha visto en la anterior sección y puede apreciarse en la figura 3.17, se han llevado a cabo varios intentos de conseguir capas homogéneas y de buena calidad de CAS de $1.1\mu\text{m}$ sobre sustratos de vidrio. En la mayoría de los casos, las muestras presentan ligeras trazas de CAS embebidas en una matriz intermetálica, excepto cuando la relación Cu/Al (determinada mediante EDAX) está entorno a 0.6-0.7, donde se aprecia una clara cristalización del ternario. En cualquier caso, la incorporación de Se a la película siempre es inferior al valor esperado del 50 % at. Para relaciones más bajas de los metales (Cu/Al inferior a 0.5), la incorporación de Se disminuye y aumenta la proporción de fases de Cu-Se respecto al CAS. Para una relación casi estequiométrica, los compuestos intermetálicos (Cu-Al) toman mayor notoriedad. Se comprueba como las fases intermetálicas y de Cu-Se evolucionan con la composición. Así, las muestras muy pobres en cobre presentan trazas de CuAl_2 y las más ricas en cobre fases de Cu_2Se . Veremos en la siguiente sección que la formación y cristalización del CuAlSe_2 resulta ser tan dependiente de la relación Cu/Al como del tipo de sustrato o la cantidad de Se.

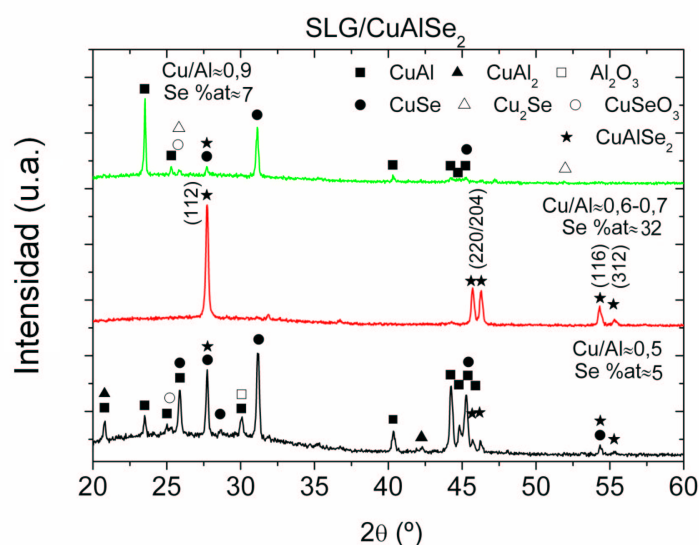


Figura 3.17: Diagrama de difracción de películas delgadas de CAS de $1.1\mu\text{m}$ de espesor con diferente composición (determinada por EDAX) depositadas sobre vidrio y selenizadas con 240 mg de Se.

3.2.2.3. Influencia de los OCT como sustratos

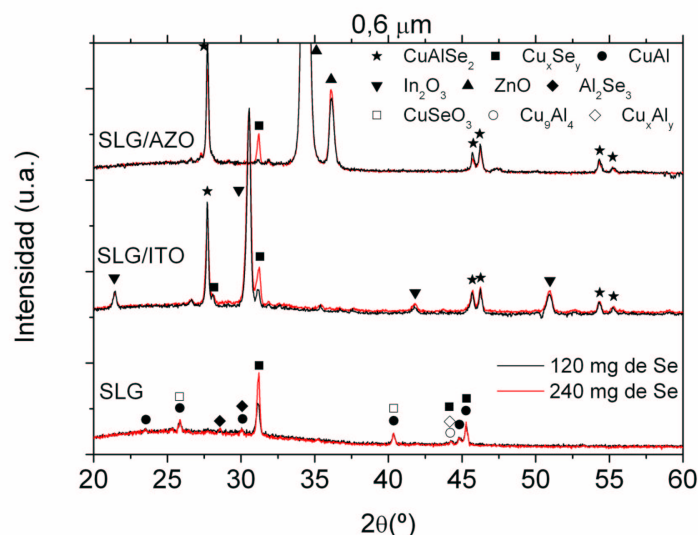


Figura 3.18: Espectros de difracción de muestras de CuAlSe_2 con secuencia precursora Al/Cu/Al y espesor $0.6\mu\text{m}$ obtenidas sobre sustratos de vidrio sin recubrir, recubierto por ITO y AZO después de calentar con 120 y 240 mg de Se.

Se han estudiado los efectos en la formación y cristalización de las capas de CuAlSe_2 depositadas sobre sustratos de vidrio soda cálcicos recubiertos con óxidos conductores transparentes, en particular con óxido de indio dopado con estaño (ITO) y óxido de Zinc dopado con aluminio (AZO).

Los diagramas de difracción de láminas metálicas evaporadas sobre sustratos de vidrio desnudo y recubierto con OCT selenizadas a 500°C representados en las figuras 3.18, 3.19(a), 3.19(b), revelan picos asociados a la estructura calcopirita del CuAlSe_2 con una fuerte orientación en el plano (112), junto con picos relacionados con las fases Cu-Al, Cu-Se y otras de menor relevancia mencionadas en la sección anterior. Asimismo, se advierten claramente los picos asociados al In_2O_3 y al ZnO de las capas de ITO y AZO, respectivamente.

Para las películas de $0.6\mu\text{m}$ de espesor, la formación y cristalización del CAS es favorecida por los sustratos recubiertos con OCT en un amplio rango de cantidades de Se (de 120 a 240 mg). Así mismo, se observa como el aumento de la cantidad de Se incrementa la intensidad de las fases de seleniuros de Cu (figura 3.18). Para películas de espesor mayor de $1.1\mu\text{m}$, la formación del compuesto ternario sobre sustratos de vidrio se consigue con la mayor cantidad de Se (240

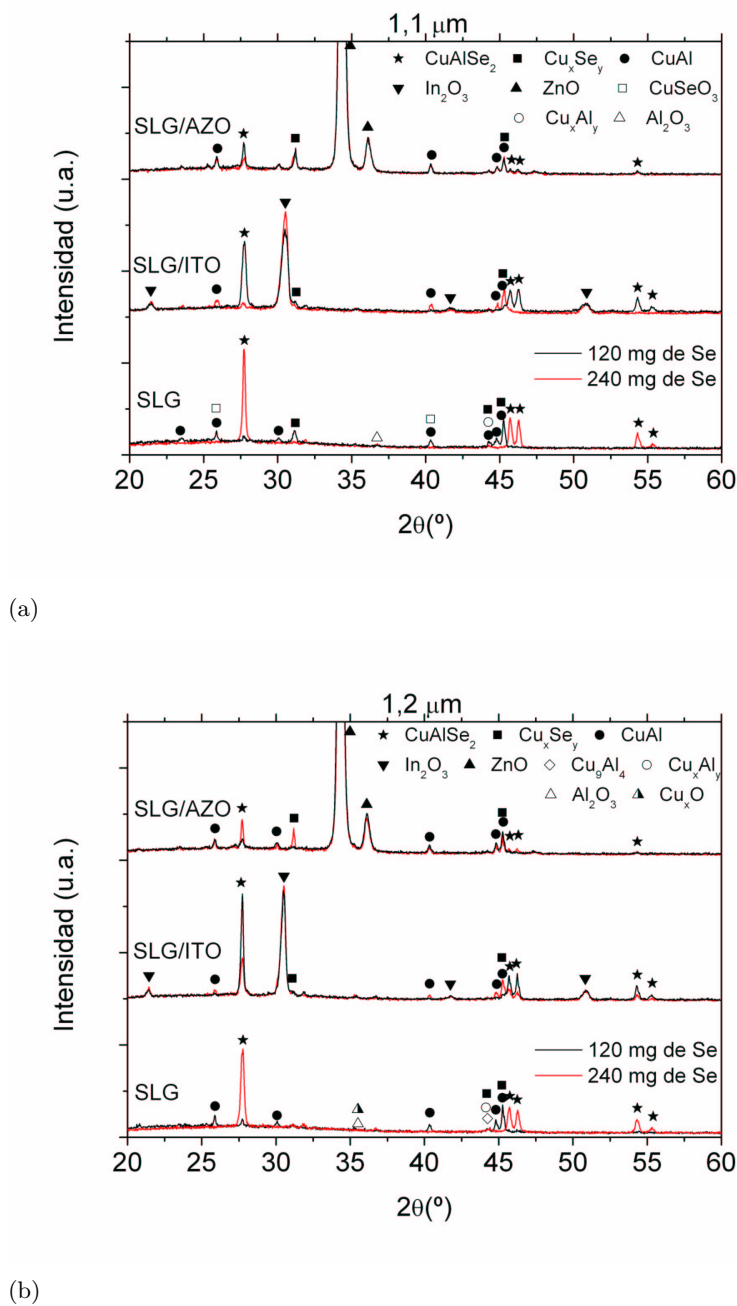


Figura 3.19: Espectros de difracción de muestras de CuAlSe_2 con secuencia precursora SLG/Al/Cu/Al de $1.1\mu\text{m}$ y SLG/Al/Cu/Al/Al/Cu/Al de $1.2\mu\text{m}$ de espesor, obtenidas sobre sustratos de vidrio sin recubrir, recubierto por ITO y AZO después de calentar con 120 y 240 mg de Se.

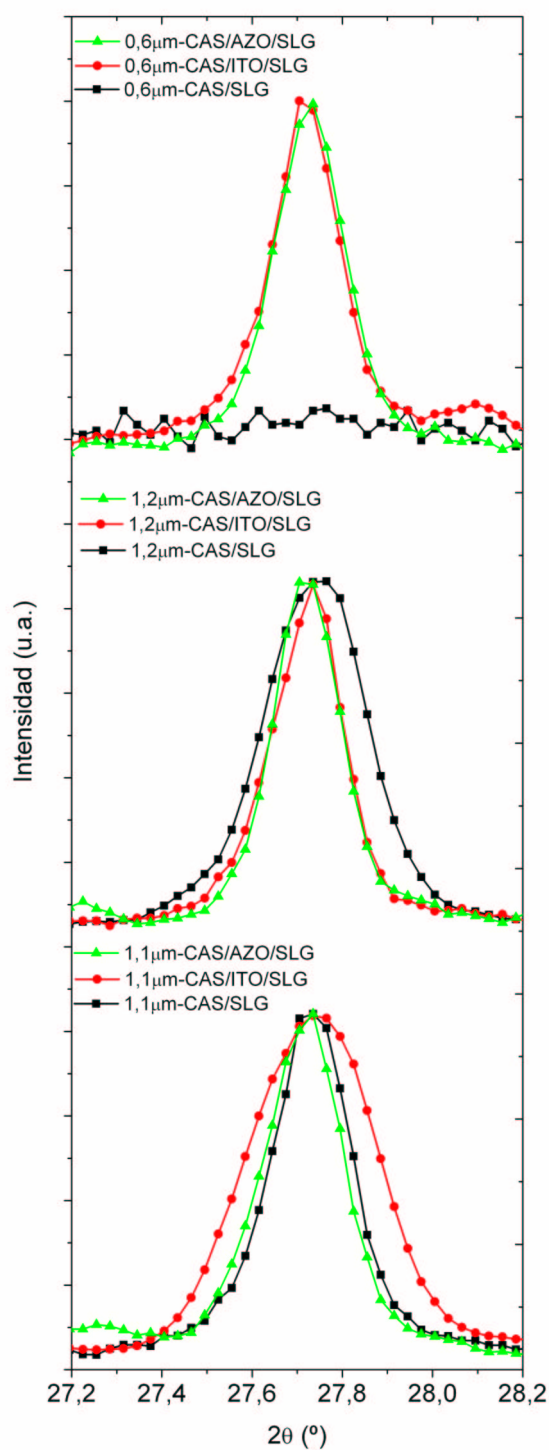


Figura 3.20: Detalle del pico (112) de láminas delgadas de CAS sobre vidrio y OCT.

mg) independientemente del espesor de las capas metálicas. Sin embargo, una disminución en el espesor de las capas metálicas (muestras con doble secuencia SLG/Al/Cu/Al de $1.2\mu\text{m}$) favorece la formación de capas cristalinas de CAS depositadas sobre todo en ITO (aunque también en menor medida en AZO) en un rango mayor de cantidades de Se (figura 3.19(b)).

La figura 3.20 muestra en detalle el pico (112) de láminas de CAS de varios espesores depositadas sobre sustratos de vidrio sin recubrir y recubiertos con OCT. En general el sustrato de AZO favorece la cristalización y por tanto el aumento del tamaño de cristal, lo cual se observó también para el caso del CIS. Para las muestras más delgadas y para las de doble secuencia, la anchura a mitad de altura del pico (112) para el ITO y el AZO es muy similar.

El tamaño medio de cristal en la dirección perpendicular al plano(112) obtenido es mayor, en general, en las muestras depositas sobre AZO y presenta valores próximos a 130 nm, superiores a la mayoría de los datos publicados con anterioridad para láminas preparadas por este y otros métodos [76][59][228].

El grado de orientación preferencial en el plano (112), $F(112)$, ha variado entre 0.5 y 0.7. Estos resultados son sensiblemente inferiores a los obtenidos para el CuInSe_2 en este y otros trabajos. No obstante, se ha observado una mayor orientación a lo largo de la dirección (112) para las muestras de CAS sobre AZO a bajos espesores posiblemente llevados por la alta orientación y cristalinidad de dichas capas.

Se ha podido comprobar que la formación y cristalización del CAS puede ser tan dependiente de la relación Cu/Al como del tipo de sustrato.

3.2.3. Estructura de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ (CIAS)

3.2.3.1. Evolución con la cantidad de Al ($x=\text{Al}/(\text{Al}+\text{In})$) y el espesor del absorbente.

Se han estudiado las propiedades estructurales de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ en función de la proporción de Al ($x=\text{Al}/(\text{Al}+\text{In})$) incorporada.

Los diagramas de difracción de rayos X de películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ obtenidas sobre vidrio SLG revelan picos asociados a la estructura calcopirita de láminas policristalinas de CIAS. Ya que no hay disponibles fichas JCPDS del $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$, se han empleado fichas estandar del CuInSe_2 (JCPDS n 40-1487) y del CuAlSe_2 (JCPDS n 44-1269) para la identificación de las fases presentes. Además, se han reconocido picos correspondientes a fases binarias de Cu-Se, en su mayoría CuSe y Cu_2Se .

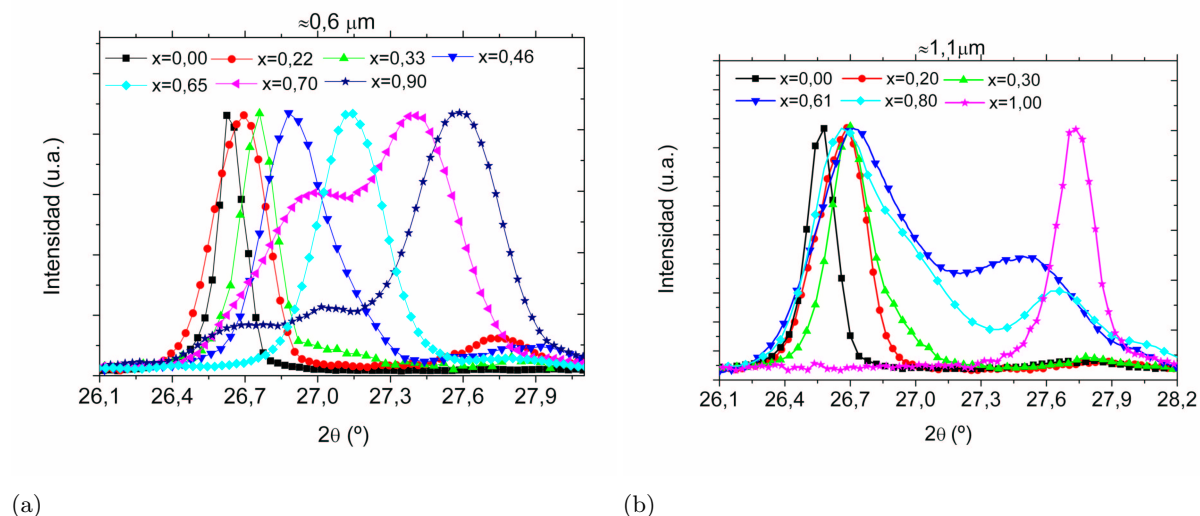


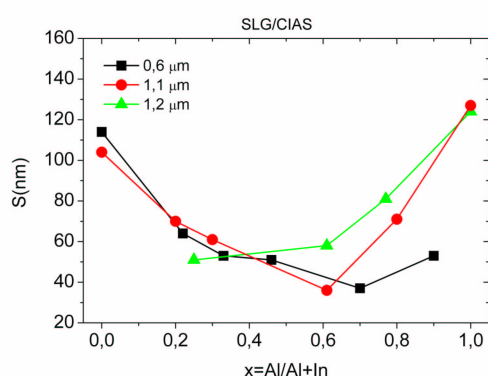
Figura 3.21: Detalle del diagrama de difracción de rayos X en el entorno del pico (112) para muestras de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ sobre vidrio con varios x para a) $\approx 0.6\mu\text{m}$ y b) $\approx 1.1\mu\text{m}$ de espesor.

Las figuras 3.21(a) y 3.21(b) muestran en detalle el pico (112) normalizado de películas de CIAS para dos espesores sobre vidrio. A medida que aumenta la cantidad de de Al, los picos del CIAS se desplaza hacia mayores ángulos de difracción debido a una disminución en la distancia interplanar $d(112)$ [75][170][209][103].

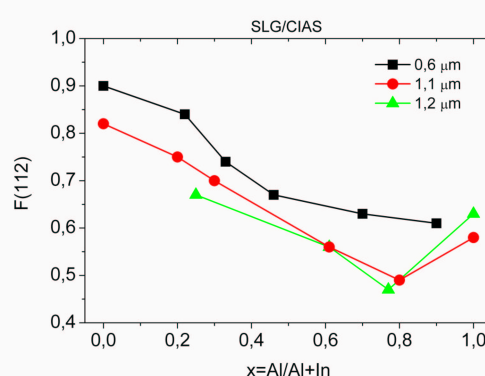
Para una cantidad baja de Al se observa un único pico simétrico correspondiente a una sola fase de CIAS. Sin embargo, para un contenido de Al relativamente alto, se distinguen varios picos alrededor de la reflexión (112) que varían en función del espesor global de las capas de CIAS. Esos picos indican que la película formada contiene una mezcla de fases de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ con varios valores de x . Esta coexistencia de diferentes fases relacionadas con CuInSe_2 y Cu(In,Al)Se_2 o varias fases de CIAS con diferente incorporación de Al para muestras con un alto contenido de Al ha sido propuesta por otros autores [229][230][192] y puede ser atribuida a una menor interdifusión entre las capas metálicas o una incompleta reacción entre los seleniuros de (In,Al). Basándose en el camino de formación del CIGS por medio de la interdifusión de CIS y CGS a temperaturas mayores de 300°C [231][232], algunos autores sugieren que la reacción de formación del CIAS puede ocurrir tanto de forma directa a través de $(1/2)\text{CuSe}_2 + (1/2)(\text{In,Al})_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{CuInAlSe}_2$, como mediante la interdifusión de CuInSe_2 y CuInAlSe_2 [230][192]. No obstante, esos mismos autores afirman que la difusión del Al presente en las capas precursoras en la película de CIS no es completa, quedando separadas fases de CIS y de CIAS, lo que concuerda con los datos obtenidos en este trabajo para las láminas más gruesas o valores de x altos.

En la figura 3.21(a) se observa que para láminas de $0.6\mu\text{m}$ y $x=0.65$ aún no se produce la

coexistencia de fases. Para cantidades mayores de Al, la fase predominante es la que presenta el pico más intenso a mayores ángulos de difracción. En cambio, en la figura 3.21(b) para espesores mayores, hay un menor desplazamiento del pico de mayor intensidad que corresponde al de menores ángulos de difracción y la coexistencia de fases se presenta antes para valores de x entre 0.5 y 0.6. Es decir, a menores espesores, menos material necesita ser reaccionado, por lo que la incorporación de Al a la red de CIAS es más fácil y predominan las fases de CIAS con mayor contenido de Al. Sin embargo, a espesores mayores y alto contenido de Al, predomina la fase de CIAS con un bajo x pudiendo coexistir incluso con fases de CIS.



(a)



(b)

Figura 3.22: Tamaño medio de cristal $S(\text{nm})$ a) y factor de orientación $F(112)$ b) de películas delgadas de CIAS de distintos espesores depositadas sobre vidrio.

La evolución con la cantidad de Al del tamaño medio de cristal $S(\text{nm})$ y la orientación preferencial en el plano (112) para películas de CIAS con diferente espesor se muestra en la figura 3.22, respectivamente. El tamaño medio de cristal disminuye al aumentar el contenido de Al hasta una cierta cantidad, entorno a $x \sim 0.6-0.7$ donde sube bruscamente. Se observa un ligero aumento del tamaño de cristal con el espesor, aunque no muy significativo.

Todas las muestras presentan una orientación preferente a lo largo del plano (112) disminuyendo a medida que el espesor y la cantidad de Al se incrementan, subiendo para el límite de $x=1$ (CAS). El grado de orientación en el plano (112) del pico más intenso observado en el entorno de la reflexión (112), $F(112)$, varía entre 0.5 con $x \geq 0.6$ hasta 0.9 para el CIS. No se han encontrado referencias en la bibliografía para el grado de orientación de películas delgadas de CIAS con alto x , pero los valores obtenidos para bajas cantidades de Al son ligeramente mayores que los publicados por otros autores [233]. Se asume que la disminución del grado de orientación en la dirección (112) se debe a un incremento en el desorden de las redes cristalinas.

El cambio de comportamiento a valores altos de x puede entenderse desde el punto de vista de una menor cantidad de Al sin incorporar a la red. El aumento de la relación Al/In produce una menor formación de fases de CIAS con menor incorporación de Al.

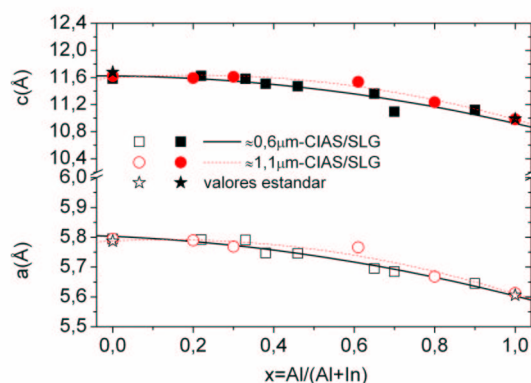


Figura 3.23: variación en los parámetros de red $a(\text{Å})$ y $c(\text{Å})$ con el contenido de Al de muestras de CIAS de varios espesores sobre vidrio.

Se ha observado una ligera variación no lineal de los parámetros de red $a(\text{Å})$ y $c(\text{Å})$ del CIAS, calculados a partir de la distancia interplanar d de las reflexiones principales (112) y (220), con la cantidad de aluminio, como muestra la figura 3.23 para varios espesores. Esta desviación respecto de la ley de Vegard para capas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ ha sido propuesta por otros autores previamente [76][75] y se asume que es debida a que el Al no está completamente incorporado sustitucionalmente. Los parámetros de red obtenidos son ligeramente menores para las muestras de menor espesor, lo que podría relacionarse con una mejor incorporación de Al a la red.

3.2.3.2. Efecto del ataque químico con cianuro potásico KCN

En las figuras 3.24(a) y 3.24(b) se presentan los difractogramas de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ de $1,1\mu\text{m}$ con $x \approx 0,61$ y $x \approx 0,29$, respectivamente, antes y después del ataque con cianuro potásico para eliminar las posibles fases de Cu-Se y exceso de Se. Además, para el caso de la muestra con mayor x , sirve para descartar la presencia de picos asociados a seleniuros de cobre en zonas que pudieran coincidir con picos de CIAS como en el entorno de la reflexión (112). Se comprueba que efectivamente los picos resueltos alrededor del (112) corresponden, al menos, a dos fases de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ con diferentes valores de x debido a una incompleta interdifusión del Al cuando tenemos altas cantidades del mismo.

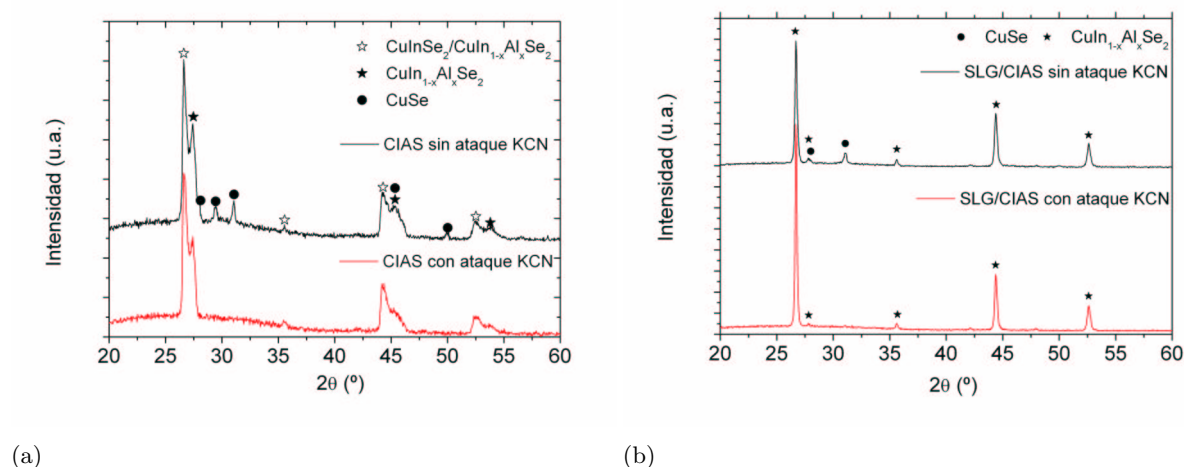


Figura 3.24: Espectro de difracción de películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ de $1.1\mu\text{m}$ para a) $x \approx 0,61$ y b) $x \approx 0,29$ antes y después del ataque químico con KCN.

3.2.3.3. Influencia de los OCT como sustratos

Se han estudiado las propiedades estructurales de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ obtenidas sobre sustratos de vidrio recubiertos por OCT (ITO y AZO) y sin recubrir.

De igual modo que en casos anteriores, los espectros de difracción presentan picos relativos a películas policristalinas de CIAS con estructura calcopirita y orientación a lo largo de la dirección (112). Igualmente, se identifican picos que pueden corresponder a fases binarias de seleniuros de cobre (JCPDS n°49-1456 y n°88-2043/44/45) así como picos asociados a las capas de In_2O_3 (ITO) y ZnO (AZO) (JCPDS n°06-0416 y n°05-0664, respectivamente). Un ejemplo de difractograma de capas de CIAS (con $x=0.6$) sobre OCT se muestra en la figura 3.25. Las fases binarias de Cu-Se se eliminan con el ataque de KCN como se observa para la muestra de CIAS sobre vidrio sin revestir. Notar la fuerte orientación de la capa de ZnO en el plano (002) y su alta cristalinidad que produce un pico de considerable intensidad a 34.4° . La coexistencia de al menos dos fases de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ con varios valores de x para muestras con alto contenido de aluminio se manifiesta también en las láminas depositadas sobre OCT.

La figura 3.26 presenta una vista detallada de los diagramas de difracción cerca del pico (112) para películas de CIAS con varios espesores, sustratos y contenidos de Al (x). Se distinguen varios picos entorno a dicha reflexión cuando la cantidad de Al es relativamente alta, $x \geq 0.6$ (con pico principal entre 26.65° y 27.65°). El pico (112) asociado al CuInSe_2 se ubicaría a 26.58° con $d=3.35\text{\AA}$, por debajo del rango citado, y el correspondiente al CuAlSe_2 a 27.75° con $d=3.21\text{\AA}$, mayor que los picos observados por lo que quedan inequívocamente determinados. Es decir,

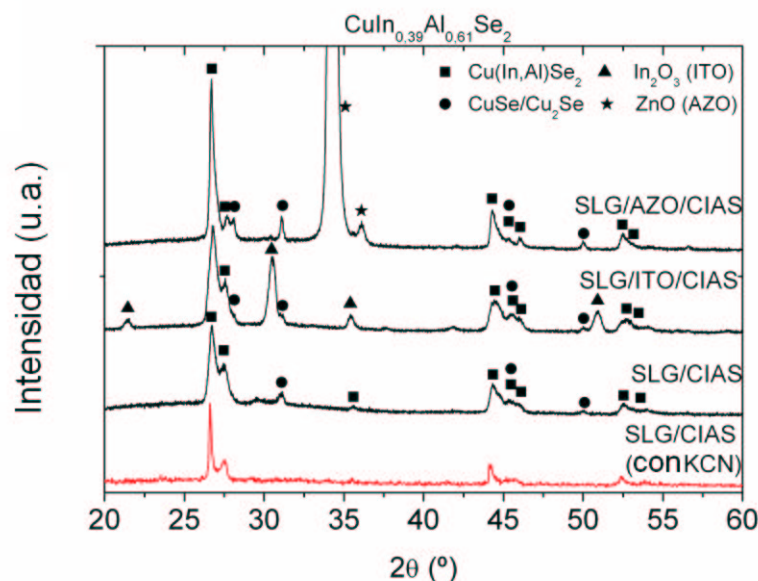


Figura 3.25: Difractograma de películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ de $1.1\mu\text{m}$ de espesor con $x \approx 0,61$ depositadas sobre vidrio sin recubrir y recubierto por capas de ITO y AZO.

la interdifusión se vuelve incompleta cuando el espesor y el contenido de Al aumentan. Los picos observados indican que las películas formadas son una mezcla de varias fases de CIAS con diferente incorporación de Al y que los sustratos de ITO (y los de AZO) promueven la cristalización de la fase del compuesto cuaternario con un x intermedio.

Una disminución del espesor de la película de CIAS (muestras de $0.6\mu\text{m}$ en la figura) parece promover una mejor aleación e incorporación del Al favoreciendo la formación de la fase cuaternaria a mayores ángulos de difracción en los diferentes sustratos. Esto se observa especialmente en la mayor intensidad de la reflexión correspondiente a ángulos de difracción intermedios para la muestra de CIAS con $x=0.7$ y $0.6\mu\text{m}$ de espesor.

El comportamiento de las muestras de CIAS de $1.1\mu\text{m}$ y $1.2\mu\text{m}$ (éstas últimas obtenidas de una doble secuencia In/Cu/Al/In/In/Cu/Al/In, es decir con espesores menores de las capas precursoras) ha resultado similar aunque la disminución del espesor de las capas precursoras y los sustratos recubiertos con OCT han favorecido además una mejor cristalización de las fases cuaternarias.

La figura 3.27(a) presenta el desplazamiento del pico (112) a mayores ángulos de difracción debido a una disminución de la distancia interplanar al pasar de $x=0$ a $x=1$ en láminas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ de $1.1\mu\text{m}$ sobre vidrio y OCT. Además, se puede comprobar que la anchura

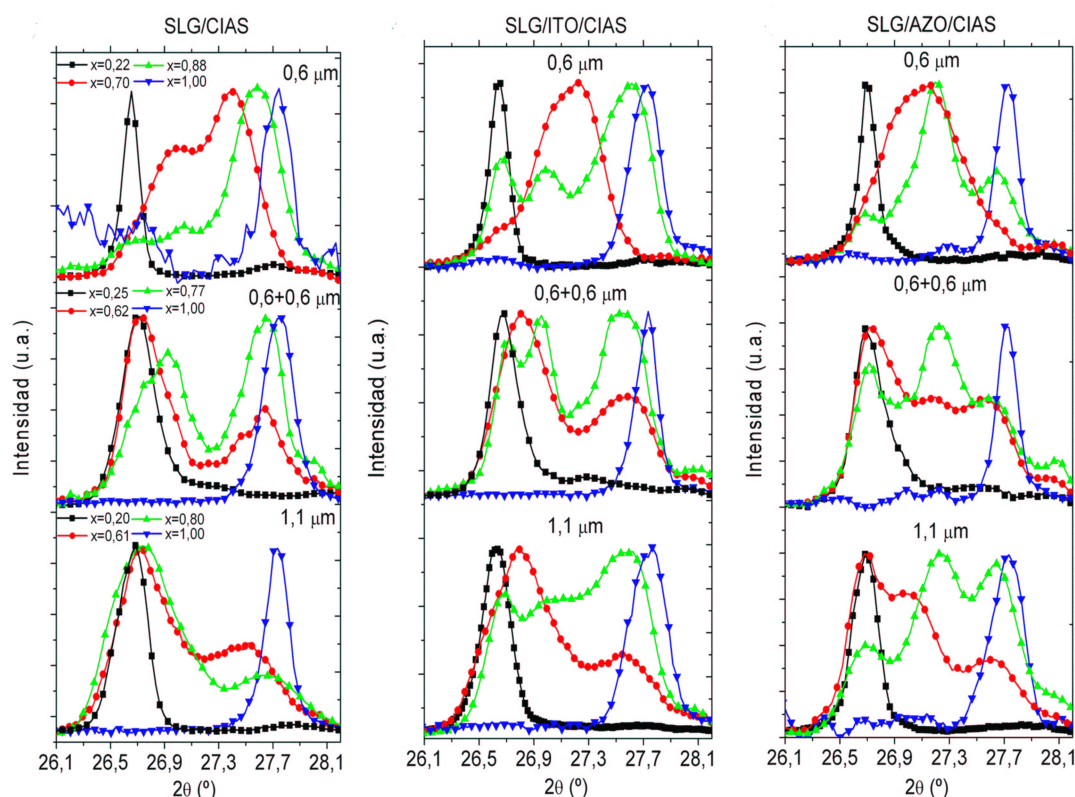


Figura 3.26: Detalle del pico (112) para muestras de CIAS de varios espesores y cantidades de Al sobre sustratos de SLG, ITO y AZO.

a mitad de altura FWHM disminuye y por tanto el tamaño de cristal aumenta (y con ello la cristalización) para las capas depositadas sobre sustratos de vidrio recubiertos con AZO. A espesores de $1.1\mu\text{m}$ (figura 3.27(b)), la fase mayoritaria de CIAS con $x=0.6$ ó $x=0.8$ sobre vidrio corresponde a la de menor ángulo de difracción. Sin embargo, la contribución o el peso de la fase de CIAS a mayor ángulo de difracción (que correspondería con una mayor incorporación de Al) se vuelve mucho más notable para las muestras depositadas sobre ITO (y en menor medida para el AZO, especialmente a x más altos, como se ve en la figura para $x=0.80$). Se puede concluir que los sustratos de OCT policristalinos promueven la formación y cristalización de los compuestos de CIAS, especialmente evidente en láminas selenizadas de $1.1\mu\text{m}$ de espesor donde la interdifusión y reacción de los precursores se ve más limitada en el vidrio.

La dependencia de los parámetros de red a y c con la cantidad de Al ($x=\text{Al}/\text{Al}+\text{In}$) de

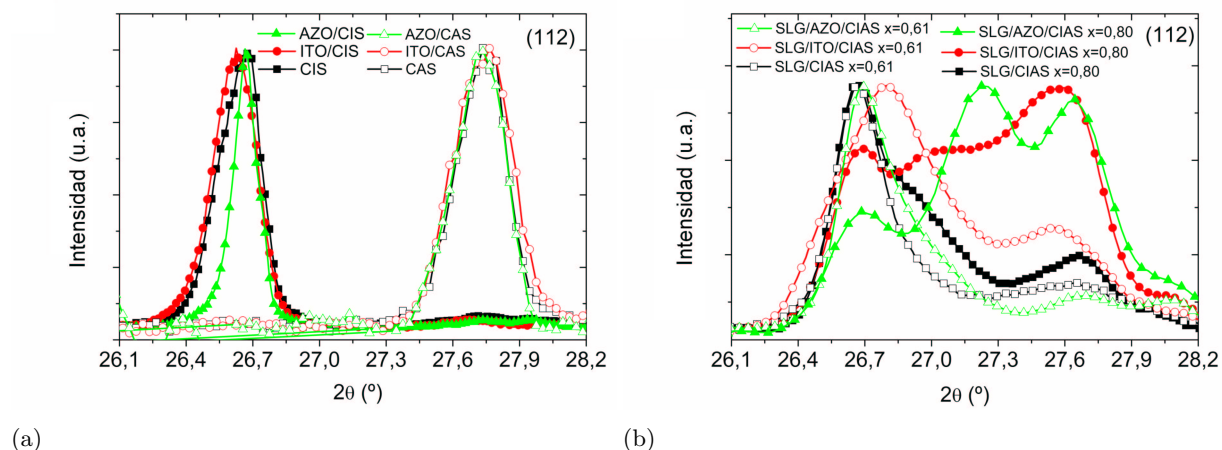


Figura 3.27: Detalle del pico (112) de muestras depositadas sobre vidrio y OCT de a) CIS y CAS de $1.1\mu m$ y b) CIAS con dos valores de x .

láminas delgadas de CIAS de $1.1\mu m$ sobre vidrio y OCT se muestra en la figura 3.28 junto con los valores estándar para el CIS y el CAS dados por la literatura. La ligera dependencia no lineal que representa una desviación de la ley de Vegard se manifiesta tanto para las capas sobre vidrio como para aquellas recubiertas con OCT y se asume que es debido a la incompleta incorporación del Al sustitucionalmente lo que modifica las redes cristalinas. El comportamiento de las películas sobre ITO y AZO es muy similar entre ellas y presentan una mayor diferencia con el vidrio sin cubrir para x altos, lo que se relaciona con la mejor incorporación de Al.

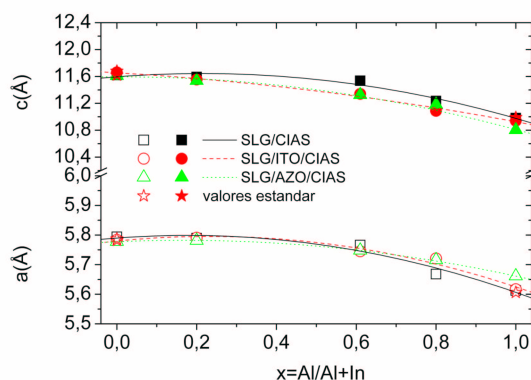


Figura 3.28: Evolución de los parámetros de red $a(\text{\AA})$ y $c(\text{\AA})$ de láminas de CIAS de $1.1\mu m$ sobre vidrios recubiertos con OCT.

El grado de orientación preferencial en el plano (112), $F(112)$, se ha estimado a partir de los diagramas de difracción de rayos x, y decrece cuando el contenido de Al o el espesor de la película aumentan. La primera condición ha sido demostrada previamente[201][208]. Además, el grado de orientación de los cristales en el plano (112) esta afectado por el tipo de sustrato disminuyendo ligeramente para las muestras obtenidas sobre OCT. Aunque las láminas de CIAS depositadas en ITO presentan valores más bajos, tienen una menor desviación de la orientación con el contenido de Al, lo que puede implicar que los sustratos de OCT regulan la orientación preferente de las capas de CIAS. La estimación de la orientación preferencial para muestras con alto x que presentan varios picos en el entorno de la reflexión (112) se hace en base al pico de mayor intensidad.

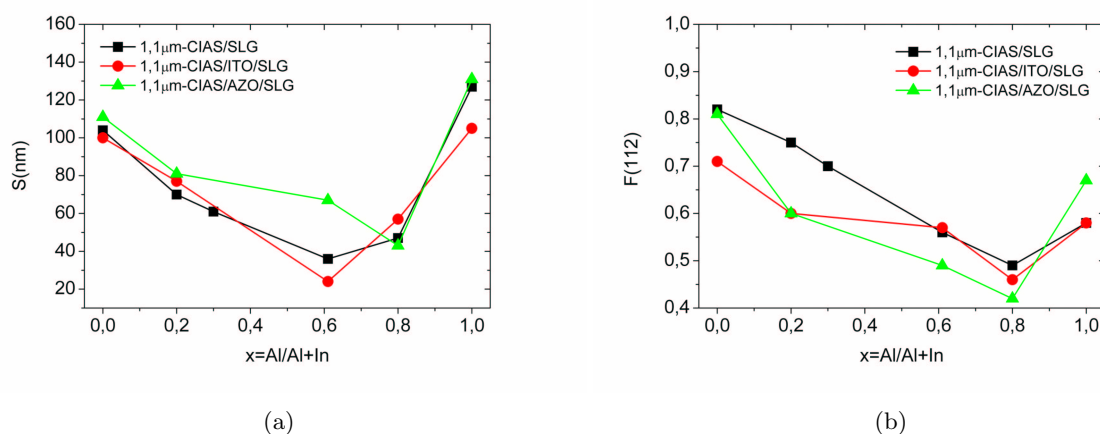


Figura 3.29: Tamaño medio de cristal $S(\text{nm})$ a) y factor de orientación preferencial en el plano (112) $F(112)$ b) de películas delgadas de CIAS depositadas sobre vidrio y vidrio recubierto con OCT.

El tamaño medio de cristal obtenido a partir de la anchura a mitad de altura del pico más intenso en la reflexión (112) y la orientación preferencial en el plano (112) de láminas delgadas de $1.1\mu\text{m}$ -CIAS depositadas sobre vidrio con y sin capas de OCT se muestra en la figura 3.29, respectivamente. Se observa una disminución de ambos parámetros con el aumento de la cantidad de Al hasta una cierta cantidad, $x \sim 0.7-0.8$, donde vuelven a subir. En general, las muestras depositadas sobre AZO presentan mayor cristalinidad con un tamaño de cristal mayor. Hay que destacar el caso de $x=1$ (CuAlSe_2) donde el sustrato de AZO aumenta la cristalinidad y la orientación preferencial.

En las tablas 3.1 y 3.2 se presentan los datos del ángulo de difracción $2\theta(^{\circ})$, la distancia interplanar d correspondiente, la intensidad relativa del pico con respecto al pico más intenso observado cerca de la reflexión (112) y el tamaño medio de cristal de películas delgadas de CIAS de 0.6 y $1.1\mu\text{m}$ de espesor depositadas sobre SLG y SLG/OCT. El aumento de la cantidad de

Al conlleva la presencia de varios picos entre los ángulos de difracción del pico 112 del CIS y del CAS. En general, el tamaño de cristal disminuye con el incremento de Al tanto en SLG como en láminas sobre OCT. A igualdad de x y de ángulo de difracción, se aprecia un tamaño mayor de cristal para las películas de CIAS depositadas sobre OCT, especialmente sobre AZO. Sin embargo, para las láminas más delgadas, no se observa una diferencia notable en el tamaño de cristal del láminas sobre SLG y sobre SLG/OCT siendo, en este caso, más influyente el espesor de la lámina que el sustrato.

El tamaño medio de cristal $S(\text{nm})$ en la dirección perpendicular al plano (112) viene determinado por la fórmula de Scherrer y la anchura a mitad de altura del pico correspondiente, y depende de la cantidad de Al, del tipo de sustrato y del espesor de la película. Como para valores altos de x se tienen varios picos en el entorno de la reflexión (112), pueden distinguirse el tamaño de grano para las fases con pico de difracción a menor ángulo y a mayor (o incluso intermedios en caso de haber más de dos fases de CIAS). El tamaño de cristal puede estar limitado por la formación de varias fases para $x \neq 0$ ó 1. De este modo, se observan, en general, dos comportamientos en función de la cantidad de Al en cualquier tipo de sustrato. Hasta valores de $x \sim 0.6$ el tamaño de cristal disminuye cuando la cantidad de Al aumenta, mientras que para valores superiores puede aumentar si la incorporación de Al no es completa y forma fases con una menor proporción de Al (es decir, más próximas al CIS) lo que aumenta el tamaño de cristal. Los datos obtenidos del tamaño de cristal son mayores que los reportados en la bibliografía para muestras de CIAS con composición similar [76].

Tabla 3.1: Ángulo de difracción, $2\theta(^{\circ})$, distancia interplanar correspondiente, $d(\text{\AA})$, intensidad relativa con respecto al pico observado cerca del pico (112), I_r , y tamaño medio de cristal, $S(\text{nm})$, para películas delgadas de CIAS de $1.1\mu\text{m}$ de espesor aproximado sobre vidrio y OCT.

Estructura	Se(mg)	x=Al/Al+In	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I_r	S(nm)
SLG/CIS	120	0.00	26.63	3.345	1.00	104
SLG/ITO/CIS	120	0.00	26.61	3.348	1.00	100
SLG/AZO/CIS	120	0.00	26.65	3.341	1.00	111
SLG/CIAS	120	0.20	26.72	3.333	1.00	70
SLG/ITO/CIAS	120	0.20	26.59	3.350	1.00	49
			26.67	3.340	0.42	77
SLG/AZO/CIAS	120	0.20	26.71	3.336	1.00	85
			26.61	3.348	0.94	81
SLG/CIAS	240	0.61	26.67	3.339	1.00	36
			27.51	3.239	0.21	22
SLG/ITO/CIAS	240	0.61	26.78	3.327	1.00	24
			27.53	3.238	0.39	35
SLG/AZO/CIAS	240	0.61	26.67	3.340	1.00	67
			26.87	3.316	0.48	27
			27.66	3.223	0.16	28
SLG/CIAS	240	0.80	26.64	3.344	1.00	71
			26.88	3.314	0.44	23
			27.63	3.226	0.30	75
SLG/ITO/CIAS	240	0.80	27.54	3.236	1.00	42
			26.65	3.342	0.60	53
			26.97	3.303	0.46	23
SLG/AZO/CIAS	240	0.80	27.21	3.275	1.00	33
			27.64	3.224	0.95	89
			26.65	3.343	0.60	43
SLG/CAS	240	1.00	27.72	3.216	1.00	127
SLG/ITO/CAS	120	1.00	27.72	3.216	1.00	105
SLG/AZO/CAS	240	1.00	27.71	3.216	1.00	131

Tabla 3.2: Ángulo de difracción, $2\theta(^{\circ})$, distancia interplanar correspondiente, $d(\text{\AA})$, intensidad relativa con respecto al pico observado cerca del pico (112), I_r , y tamaño medio de cristal, $S(\text{nm})$, para películas delgadas de CIAS de $0.6\mu\text{m}$ de espesor aproximado sobre vidrio y OCT.

<i>Estructura</i>	<i>Se(mg)</i>	<i>x=Al/Al+In</i>	<i>$2\theta(^{\circ})$</i>	<i>$d(\text{\AA})$</i>	<i>I_r</i>	<i>S(nm)</i>
SLG/CIS	120	0.00	26.62	3.345	1.00	114
SLG/ITO/CIS	120	0.00	26.62	3.348	1.00	110
SLG/AZO/CIS	120	0.00	26.69	3.331	1.00	101
SLG/CIAS	120	0.22	26.71	3.334	1.00	93
SLG/ITO/CIAS	120	0.22	26.63	3.345	1.00	80
SLG/AZO/CIAS	120	0.22	26.69	3.338	1.00	94
SLG/CIAS	120	0.35	26.85	3.318	1.00	50
SLG/ITO/CIAS	120	0.35	26.61	3.347	1.00	62
			26.68	3.339	0.84	49
SLG/AZO/CIAS	120	0.35	26.76	3.329	1.00	44
SLG/CIAS	240	0.70	27.39	3.254	1.00	53
			26.94	3.308	0.69	30
SLG/ITO/CIAS	240	0.70	27.14	3.282	1.00	31
			27.26	3.268	0.91	66
			27.04	3.295	0.84	29
SLG/AZO/CIAS	240	0.70	26.88	3.314	1.00	32
			27.17	3.280	0.97	27
SLG/CIAS	240	0.90	27.48	3.243	1.00	78
			27.01	3.298	0.25	29
			26.61	3.347	0.20	53
SLG/ITO/CIAS	240	0.90	27.58	3.232	1.00	70
			26.64	3.344	0.62	84
			27.00	3.330	0.47	23
SLG/AZO/CIAS	240	0.90	27.19	3.277	1.00	80
			27.06	3.293	0.64	25
			27.63	3.226	0.45	67
			26.65	3.342	0.28	94
SLG/CAS	120	1.00	-	-	-	-
SLG/ITO/CAS	120	1.00	27.70	3.218	1.00	189
SLG/AZO/CAS	120	1.00	27.71	3.217	1.00	175

3.3. COMPOSICIÓN DE LAS LÁMINAS DELGADAS SELENIZADAS

Se ha demostrado ampliamente que las relaciones atómicas entre los elementos que componen las películas delgadas de calcogenuros como el $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ o el $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ determinan fuertemente las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales. De ahí la importancia de controlar la composición del material para lo cual la técnica secuencial de dos etapas empleada en este trabajo es muy adecuada. Para ello se calcula previamente el espesor de las láminas metálicas individuales a depositar obteniendo diferentes estequiometrías. En esta sección se presentan los resultados obtenidos por técnicas de análisis en volumen como EDAX y EPMA y técnicas de análisis superficial como XPS, de las muestras más representativas que se muestran en las secciones posteriores.

3.3.1. Composición de las láminas delgadas de CuInSe_2 (CIS)

Se ha estudiado la composición atómica en volumen de capas delgadas de CuInSe_2 con diferente secuencia precursora, espesor total, cantidad de Se, con ataque químico en cianuro potásico y depositadas sobre OCT. Las principales propiedades de las películas de CIS se ven influenciadas por la composición global de la muestra, afectada por fases binarias de Cu-Se y una posible distribución no homogénea de la composición. Por tanto, el análisis de EDAX se llevo a cabo en regiones relativamente amplias de $120 \times 120 \mu\text{m}$, para obtener una visión más amplia de la composición.

3.3.1.1. Estudio de la secuencia de precursores metálicos, espesor de absorbente y condiciones de selenización

Tabla 3.3: Espesor $t(\pm 0.1 \mu\text{m})$, secuencia de precursores metálicos, cantidad de Se, composición atómica (%) y variación de las relaciones atómicas de láminas delgadas de CuInSe_2

$t(\pm 0.1 \mu\text{m})$	Secuencia	Se (mg)	Cu(%)	In(%)	Se(%)	Cu/In	Se/(Cu+In)
1.1	SLG/In/Cu	120	28	22	50	1.27	1.03
1.1	SLG/In/Cu/In	120	27	21	52	1.27	1.07
2.0	SLG/In/Cu/In	120	26	22	52	1.21	1.08
2.1	SLG/In/Cu/In/Cu/In	150	29	22	49	1.31	0.98

En la tabla 3.13 se han recogido los valores obtenidos de los porcentajes atómicos de los elementos que constituyen las láminas delgadas con diferente secuencia de precursores metálicos selenizadas a 450°C con la cantidad óptima de Se en mg (determinada en la sección de

las propiedades estructurales) así como las relaciones atómicas entre ellos. Todas las muestras se han crecido ligeramente ricas en cobre para promover la formación de cristales de Cu-Se que favorecen el crecimiento de granos más grandes de CIS. En cualquier caso, se aprecia una mejor incorporación de Se para las muestras con secuencia SLG/In/Cu/In con independencia del espesor global.

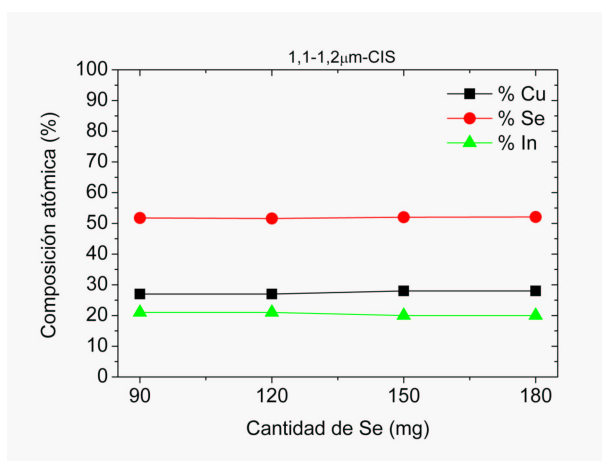


Figura 3.30: Composición atómica (%) de láminas delgadas de CuInSe_2 con secuencia SLG/In/Cu/In en función de la cantidad de Se(mg).

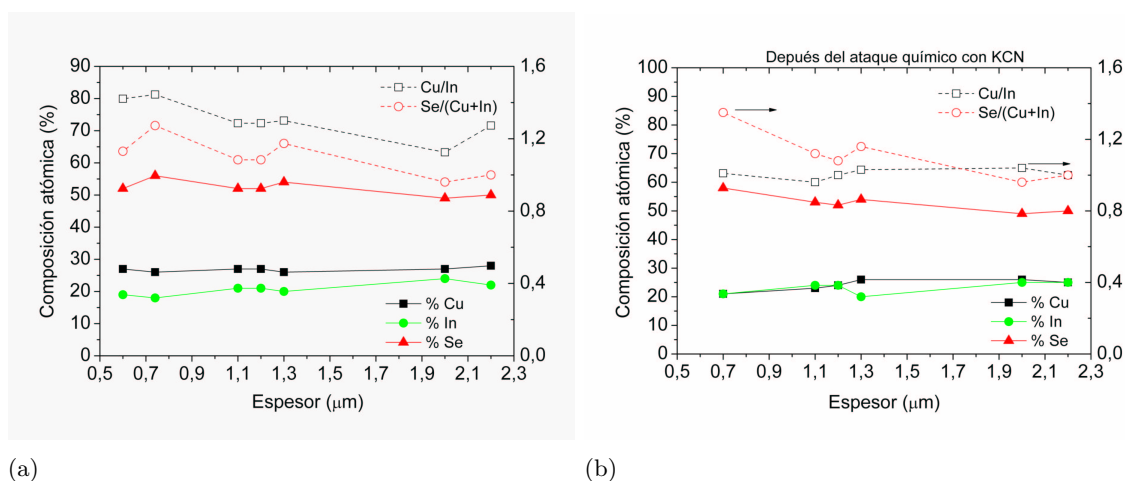
En la figura 3.30 se representan los porcentajes atómicos de los elementos constituyentes de láminas delgadas de CIS con secuencia SLG/In/Cu/In en función de la cantidad de Se aportada durante la selenización en la caja de grafito. La ausencia de un cambio significativo en la composición al variar la cantidad de Se indica que la optimización de propiedades ópticas, estructurales y morfológicas con la cantidad de Se aportada que se ha visto o se verán en secciones siguientes, debe atribuirse a fenómenos intrínsecos del material y no a la influencia de la composición.

Las tablas 3.4, 3.5 y las figuras 3.31(a) y 3.31(b) muestra la evolución de la composición atómica y de la variación de las relaciones atómicas de láminas de CIS en función del espesor antes y después del ataque químico con KCN. Todas las muestras se han crecido ricas en cobre con valores de Cu/In entre 1.12 y 1.30 aproximadamente. Una de característica del CuInSe_2 es que permite una cierta desviación de la estequiometría sin grandes cambios en las propiedades básicas [234][24][235]. Se observa que la incorporación de Se a la red disminuye, en general, al aumentar el espesor de la película.

Se ha estudiado la composición de las muestras ricas en Cu presentadas anteriormente después de ser atacadas químicamente con cianuro potásico KCN con objeto de eliminar las posibles fases

Tabla 3.4: Influencia del espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$ en la variación de las relaciones atómicas de láminas delgadas de CuInSe_2 con secuencia SLG/In/Cu/In.

$t(\pm 0.1\mu\text{m})$	Se (mg)	Cu(%)	In(%)	Se(%)	Cu/In	Se/(Cu+In)
0.7	180	23	20	57	1.15	1.32
1.1	240	27	21	52	1.29	1.10
1.2	120	27	21	52	1.28	1.09
1.3	60	26	20	54	1.30	1.16
2.0	180	27	24	49	1.12	0.96
2.2	180	28	22	50	1.27	1.00

**Figura 3.31:** Composición atómica (%) de láminas delgadas de CuInSe_2 con secuencia SLG/In/Cu/In en función del espesor a) antes y b) después del ataque químico con KCN.**Tabla 3.5:** Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, secuencia de precursores metálicos, cantidad de Se, composición atómica (%) y variación de las relaciones atómicas de láminas delgadas de CuInSe_2 atacadas químicamente con KCN

$t(\pm 0.1\mu\text{m})$	Secuencia	Se (mg)	Cu(%)	In(%)	Se(%)	Cu/In	Se/(Cu+In)
1.1	SLG/In/Cu	120	25	25	50	1.00	1.00
1.1	SLG/In/Cu/In	120	24	24	52	1.00	1.08
2.0	SLG/In/Cu/In	120	25	24	51	1.04	1.04
2.1	SLG/In/Cu/In/Cu/In	180	25	26	49	0.96	0.96

secundarias y el exceso de Se. Se ha observado una disminución del contenido de Cu y de Se, lo que nos indica la presencia de seleniuros de Cu observados por XRD, obteniendo unas relaciones atómicas muy próximas a las ideales para un material monofase CIS. Los resultados se presentan en las tablas 3.5 y 3.6 para láminas de CIS con diferente secuencia precursora y espesores.

Tabla 3.6: Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, cantidad de Se y variación de las relaciones atómicas de láminas delgadas de CuInSe_2 con secuencia SLG/In/Cu/In después del tratamiento químico con KCN.

$t(\pm 0.1\mu\text{m})$	Se (mg)	Cu(%)	In(%)	Se(%)	Cu/In	Se/(Cu+In)
0.7	120	21	21	58	1.00	1.35
1.1	240	23	24	53	0.96	1.12
1.2	120	24	24	52	1.00	1.08
1.3	60	26	20	54	1.03	1.16
2.0	180	26	25	49	1.04	0.96
2.2	180	25	25	50	1.00	1.00

3.3.1.2. Influencia de los OCT como substratos

Hasta el momento se han presentado los datos de composición de láminas de CIS depositadas sobre vidrio. A continuación se muestran los porcentajes y las relaciones atómicas medidas mediante EDAX y EPMA de películas delgadas de CIS depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto con capas de ITO y AZO. La técnica de análisis EPMA proporciona datos más precisos pero no puede determinar la proporción de Oxígeno. Se ha comprobado, no obstante, que la diferencia en las relaciones atómicas determinadas por una u otra técnica son pequeñas para el caso de las muestras estudiadas.

Tabla 3.7: Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, cantidad de Se y variación de las relaciones atómicas de láminas delgadas de CuInSe_2 con secuencia SLG/In/Cu/In depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto con OCT medidas con EDAX.

$t(\pm 0.1\mu\text{m})$	Estructura	Se (mg)	Cu(%)	Se(%)	O(%)	Cu/In	Se/(Cu+In)
0.6	SLG/CIS	240	21	39	23	1.24	1.01
0.6	SLG/ITO/CIS	240	12	20	51	0.66	0.70
0.6	SLG/AZO/CIS	240	16	59	9	1.04	1.86
1.1	SLG/CIS	120	25	40	16	1.31	0.91
1.1	SLG/ITO/CIS	120	20	43	17	0.94	1.07
1.1	SLG/AZO/CIS	120	22	52	8	1.22	1.30

Hay que tener presente que tanto EDAX como EPMA son técnicas de análisis en volumen con distancias de penetración relativamente grandes comparado con el espesor de las muestras, por

Tabla 3.8: Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, cantidad de Se y variación de las relaciones atómicas de láminas delgadas de CuInSe_2 con secuencia SLG/In/Cu/In depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto con OCT medidas con EP-MA.

$t(\pm 0.1\mu\text{m})$	Estructura	Se (mg)	Cu(%)	In(%)	Se(%)	Cu/In	Se/(Cu+In)
0.6	SLG/CIS	240	32	29	39	1.10	0.64
0.6	SLG/ITO/CIS	240	28	37	35	0.76	0.54
0.6	SLG/AZO/CIS	240	30	25	45	1.20	0.82
1.1	SLG/CIS	120	29	23	48	1.23	0.92
1.1	SLG/ITO/CIS	120	24	30	45	0.81	0.83
1.1	SLG/AZO/CIS	120	24	20	56	1.16	1.27

lo que las medidas de composición se ven afectadas por los sustratos de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ y $\text{ZnO}:\text{Al}$. De ahí que las relaciones Cu/In y Se/(Cu+In) sean especialmente bajas para las láminas depositadas sobre ITO. EL dopado de Al en el ZnO es muy bajo por lo que su influencia en la composición final es despreciable.

Puede apreciarse como la incorporación de Se es mayor y el porcentaje de oxígeno es cercano o incluso menor en las películas sobre OCT que en las capas depositadas sobre vidrio desnudo. Posteriormente se verá más en profundidad que este resultado puede indicar que los OCT actúan como barrera a la oxidación procedente del sustrato favoreciendo las propiedades de las películas delgadas.

3.3.2. Composición de las películas delgadas de CuAlSe_2 (CAS)

Se ha estudiado la composición química de capas precursoras Cu-Al selenizadas a 500°C en atmósfera de Ar para obtener láminas delgadas de CuAlSe_2 de diferentes espesores. Igualmente, se ha analizado las relaciones atómicas de muestras de CAS depositadas sobre sustratos de OCT.

3.3.2.1. Ajuste de la secuencia de precursores metálicos, espesor y las condiciones de selenización

Se han llevado a cabo numerosos intentos para conseguir láminas delgadas de CAS homogéneas y de buena calidad sobre vidrio desnudo. En la mayoría de los casos, la incorporación de Se es prácticamente despreciable atribuible a fases de Cu-Se (tabla 3.9). Se observa que la oxidación es muy importante en todos los casos. Es posible que la dificultad para formar el binario precursor Al_2Se_3 conlleve que cantidades de Al o de Se queden sueltos oxidándose fácilmente. A espesores $<1\mu\text{m}$ la incorporación de Se aumenta con el número de capas precursoras y

Tabla 3.9: Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, secuencia, cantidad de Se y variación de la composición y de las relaciones atómicas de capas Cu-Al selenizadas a 500°C para obtener láminas de CAS de varios espesores medidas con EDAX.

$t(\pm 0.1\mu\text{m})$	secuencia	Se(mg)	Cu(%)	Al(%)	Se(%)	O(%)	$\frac{Cu}{Al}$	$\frac{Se}{Cu+Al}$
0.6	SLG/Al/Cu/Al	240	30	16	5	49	1.82	0.12
0.6	SLG/Al/Cu/Al/Cu	240	10	15	8	67	0.66	0.34
0.6	SLG/Al/Cu../Al (9 capas)	240	5	20	13	62	0.28	0.53
1.1	SLG/Al/Cu/Al (sin selenizar)	-	11	16	-	73	0.66	-
1.1	SLG/Al/Cu/Al	120	10	15	5	70	0.66	0.20
1.1	SLG/Al/Cu/Al/Cu	120	13	24	5	58	0.53	0.13
1.2	SLG/Al/Cu/Al/Al/Cu/Al	120	13	14	3	70	0.90	0.10
1.1	SLG/Al/Cu/Al	240	16	23	32	29	0.70	0.82
1.2	SLG/Al/Cu/Al/Al/Cu/Al	240	25	14	55	6	1.77	1.41

máxima cantidad de Se probada. Por otro lado, la tabla muestra los porcentajes atómicos y las relaciones entre ellos para capas precursoras que originan láminas de CAS $>1\mu\text{m}$ de espesor. Se ha conseguido la formación y cristalización de láminas de CAS sobre SLG con relaciones Cu/Al entre 0.6-0.7 y la máxima cantidad de Se. Es el caso de la muestra con secuencia SLG/Al/Cu/Al y relación Cu/Al \sim 0.66, que forma CAS cristalino con 240 mg de Se durante la selenización pero no con 120 mg. Como se verá más adelante, la relación Cu/Al resulta ser crítica en la formación de láminas delgadas de CAS sobre SLG.

3.3.2.2. Influencia de los OCT como substratos

En la tabla 3.10 se presenta la relación de la incorporación atómica de Se en las láminas delgadas de CuAlSe_2 depositadas sobre SLG desnudo y recubierto con OCT más representativas. La formación y cristalización del compuesto ternario está relacionado con el incremento en la incorporación de Se expresado en este caso como la relación $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{Al})$. En general, los OCT favorecen la incorporación de Se a la red respecto de las muestras sobre vidrio y una mayor formación y cristalización de las láminas delgadas. No obstante, para las muestras de 1.1-1.2 μm de espesor, que tienen capas precursoras más gruesas, la incorporación de Se es más baja incluso con la mayor cantidad de Se probada. Ha sido sugerido por otros autores que la mayor cantidad de Se favorece la formación del compuesto ternario CAS [58]. Se comprueba, efectivamente, que sobre vidrio desnudo y a espesores $>1\mu\text{m}$, la incorporación de Se y la cristalización es de importancia cuando ponemos una gran cantidad de Se.

En un primer momento, las muestras se crecieron ligeramente ricas en Cu. Varios estudios

Tabla 3.10: Datos de la cantidad de Se (mg) aportada durante la selenización, espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$ e incorporación de Se ($\text{Se}(\% \text{at})/(\text{Cu}(\% \text{at}) + \text{Al}(\% \text{at}))$) de láminas delgadas de CuAlSe_2 depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto con ITO y AZO.

Estructura	Secuencia	$t(\mu\text{m})$	Se (mg)	Se/(Cu+Al)
SLG/CAS	Al/Cu/Al	0.6	120	0.06
SLG/ITO/CAS	Al/Cu/Al	0.6	120	0.84
SLG/AZO/CAS	Al/Cu/Al	0.6	120	0.95
SLG/CAS	Al/Cu/Al	0.6	240	0.12
SLG/ITO/CAS	Al/Cu/Al	0.6	240	1.69
SLG/AZO/CAS	Al/Cu/Al	0.6	240	1.90
SLG/CAS	Al/Cu/Al/Al/Cu/Al	1.2	120	0.10
SLG/ITO/CAS	Al/Cu/Al/Al/Cu/Al	1.2	120	0.90
SLG/AZO/CAS	Al/Cu/Al/Al/Cu/Al	1.2	120	0.70
SLG/CAS	Al/Cu/Al/Al/Cu/Al	1.2	240	1.41
SLG/ITO/CAS	Al/Cu/Al/Al/Cu/Al	1.2	240	0.95
SLG/AZO/CAS	Al/Cu/Al/Al/Cu/Al	1.2	240	0.75
SLG/CAS	Al/Cu/Al	1.1	120	0.20
SLG/ITO/CAS	Al/Cu/Al	1.1	120	0.86
SLG/AZO/CAS	Al/Cu/Al	1.1	120	0.41
SLG/CAS	Al/Cu/Al	1.1	240	0.82
SLG/ITO/CAS	Al/Cu/Al	1.1	240	0.08
SLG/AZO/CAS	Al/Cu/Al	1.1	240	0.18

en películas delgadas de CuAlSe_2 revelan que la relación Cu/Al es crítica en la formación y cristalización de la fases simple de CAS [13]. Con objeto de obtener láminas de CAS homogéneas, la relación Cu/Al ha tenido que ser ajustada (ver tabla 3.11 donde el %at de Cu es menor que el resto en muestras con $x \sim 1$). El crecimiento pobre en Cu de las muestras favorece la formación de una fase cristalina $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{Se}_z$ sobre sustratos de SLG que resulta ser estable según algunos autores [101]. Basado en los compuestos CuInSe_2 y CuGaSe_2 , otros autores han sugerido la presencia de una fase estable $\text{CuAl}_2\text{Se}_{3.5}$ (o CuAl_3Se_5) para láminas de CAS pobres en Cu [227]. Los sustratos de ITO (y en menor medida los de AZO para espesores de $\sim 1.1\text{-}1.2\mu\text{m}$) favorecen la formación de la fase estable de CAS en un amplio rango de valores Cu/Al y con varias cantidades de Se. De este modo, en el caso del CuAlSe_2 , la formación y cristalización del compuesto parece ser tan dependiente de la relación Cu/Al como del tipo de sustrato.

3.3.3. Composición de las capas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ (CIAS)

Se ha medido la composición atómica de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ con un rango amplio de proporciones de Al mediante EDAX y EPMA. Sin embargo, la sucesiva incorporación

de Al implica una contribución no despreciable de oxígeno que no puede ser medido por EPMA. De esta forma, los resultados presentados corresponden en su mayoría a medidas de EDAX, apoyándose en EPMA para mayor precisión. Se han estudiado los cambios en la composición química con la evolución de la cantidad de Al, el espesor y debidos a los substratos de OCT. Por último, se ha llevado a cabo un análisis más detallado de la composición superficial por medio de XPS y un decapado iónico con argón.

3.3.3.1. Evolución con la cantidad de Al

Tabla 3.11: Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, $x=\text{Al}/(\text{Al}+\text{In})$ y composición atómica de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ depositadas sobre SLG.

$t(\pm 0.1\mu\text{m})$	$\text{Al}/(\text{Al}+\text{In})$	$\text{Cu}(\%)$	$\text{Se}(\%)$	$\text{O}(\%)$
0.6	0.00	21	39	23
0.6	0.22	25	40	16
0.6	0.33	21	37	24
0.6	0.46	20	34	30
0.6	0.66	16	32	33
0.6	0.70	23	34	21
0.6	0.90	18	23	40
0.6	0.95	15	28	37
1.1	0.00	25	40	16
1.1	0.20	27	42	8
1.1	0.30	21	38	20
1.1	0.61	21	35	21
1.1	0.80	32	33	10
1.1	1.00	15	29	36

En la tabla 3.11 se exponen la evolución de los porcentajes atómicos de láminas delgadas de CIAS en función de la incorporación de Al. En un principio, las muestras se han crecido ricas en cobre para promover la formación de granos más grandes de CIAS, pero con una estequiometría cercana a la ideal. Sin embargo, se observa que el porcentaje de Cu y Se (%at) se aleja del ideal (disminuye) en láminas con $x \sim 1$. Se puede advertir como el porcentaje atómico de Se disminuye conforme aumenta la cantidad de Al, lo que se manifiesta en una peor cristalización de las películas delgadas. De igual modo, existe una cierta tendencia a aumentar la cantidad de oxígeno con el incremento de Al, observándose una subida muy marcada en las muestras con x próximo o igual a 1.

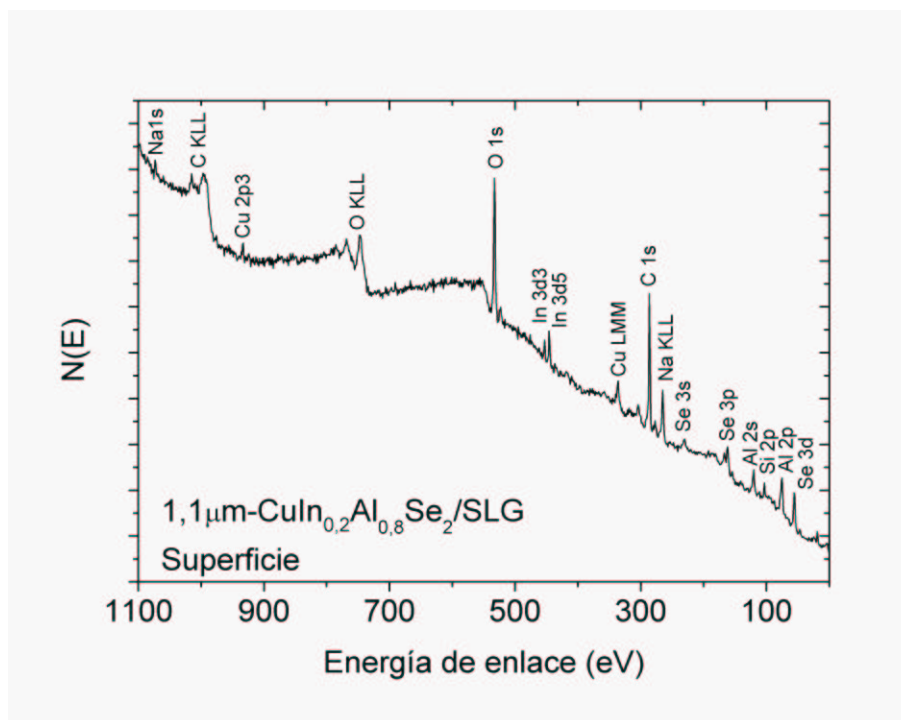
3.3.3.2. Influencia de los OCT como sustratos**Tabla 3.12:** Datos de la cantidad de Se (mg) aportada durante la selenización, espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$ y composición atómica de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto con ITO y AZO.

Estructura	Secuencia	$t(\mu\text{m})$	Se(mg)	$\frac{\text{Al}}{\text{Al}+\text{In}}$	Cu(%)	Se(%)	O(%)
SLG/CIAS	In/Cu/Al/In	0.6	120	0.22	25	40	16
SLG/ITO/CIAS	In/Cu/Al/In	0.6	120	0.22	22	41	4
SLG/AZO/CIAS	In/Cu/Al/In	0.6	120	0.22	24	54	5
SLG/CIAS	In/Cu/Al/In	0.6	240	0.70	23	34	21
SLG/ITO/CIAS	In/Cu/Al/In	0.6	240	0.70	18	35	11
SLG/AZO/CIAS	In/Cu/Al/In	0.6	240	0.70	24	50	8
SLG/CIAS	In/Cu/Al/In	0.6	240	0.90	18	23	40
SLG/ITO/CIAS	In/Cu/Al/In	0.6	240	0.90	18	33	15
SLG/AZO/CIAS	In/Cu/Al/In	0.6	240	0.90	18	43	17
SLG/CIAS	In/Cu/Al/In	1.1	120	0.20	27	42	8
SLG/ITO/CIAS	In/Cu/Al/In	1.1	120	0.20	25	45	4
SLG/AZO/CIAS	In/Cu/Al/In	1.1	120	0.20	21	52	8
SLG/CIAS	In/Cu/Al/In	1.1	120	0.61	24	34	23
SLG/ITO/CIAS	In/Cu/Al/In	1.1	120	0.61	19	39	16
SLG/AZO/CIAS	In/Cu/Al/In	1.1	120	0.61	21	49	12
SLG/CIAS	In/Cu/Al/In	1.1	240	0.61	21	35	21
SLG/ITO/CIAS	In/Cu/Al/In	1.1	240	0.61	20	37	16
SLG/AZO/CIAS	In/Cu/Al/In	1.1	240	0.61	21	48	9
SLG/CIAS	In/Cu/Al/In	1.1	240	0.80	32	33	11
SLG/ITO/CIAS	In/Cu/Al/In	1.1	240	0.80	25	42	7
SLG/AZO/CIAS	In/Cu/Al/In	1.1	240	0.80	28	48	5
SLG/CIAS	In/Cu/Al/In/In/Cu/Al/In	1.2	240	0.25	31	42	8
SLG/ITO/CIAS	In/Cu/Al/In/In/Cu/Al/In	1.2	240	0.25	30	39	6
SLG/AZO/CIAS	In/Cu/Al/In/In/Cu/Al/In	1.2	240	0.25	28	48	6
SLG/CIAS	In/Cu/Al/In/In/Cu/Al/In	1.2	240	0.77	30	37	16
SLG/ITO/CIAS	In/Cu/Al/In/In/Cu/Al/In	1.2	240	0.77	25	30	17
SLG/AZO/CIAS	In/Cu/Al/In/In/Cu/Al/In	1.2	240	0.77	25	36	17

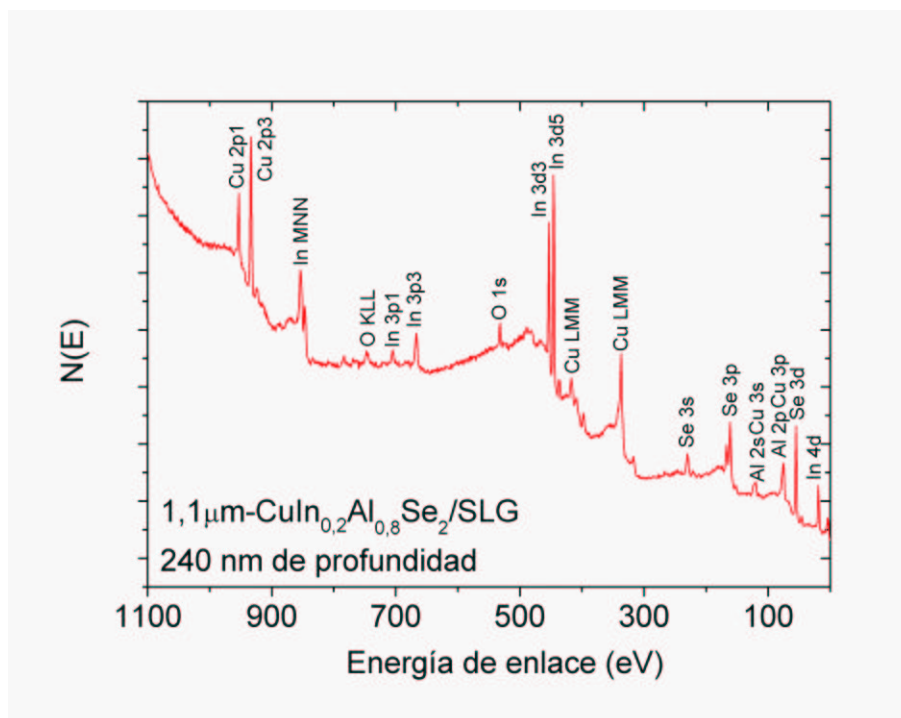
La tabla 3.12 muestra la composición química obtenida por EDAX de una serie representativa de láminas delgadas de CIAS preparadas sobre sustratos de vidrio desnudo y recubierto con OCT. En principio, las muestras se crecieron ricas en cobre a fin de promover la formación de cristales de Cu-Se que favorecen granos de CIAS más grandes [236]. Por medio de la incorporación de Al, la relación $x=\text{Al}/(\text{Al}+\text{In})$ se varió entre $0 \leq x \leq 1$. Se observa que la contribución de O(%) proviene principalmente de la película de CIAS ya que es menor en las capas de TCO que en los sustratos desnudos. Se ha sugerido anteriormente [103][118] que a medida que la cantidad de

Al se incrementa, una mayor porción de Se debe ser proporcionada dentro de la caja de grafito durante la selenización para optimizar las propiedades de las láminas delgadas. Un resultado similar se observa en las muestras de CuAlSe_2 depositadas sobre vidrio desnudo de la sección 3.16 y ha sido propuesto anteriormente [58]. Se aprecia una ligera tendencia en el aumento de la oxidación con el incremento de la proporción de Al y en las muestras más delgadas. Se demuestra que la incorporación de Se (%at) aumenta en las láminas de CIAS depositadas sobre ITO y AZO lo que se relaciona con una mejor formación y cristalización de las láminas delgadas de CIAS. Se observa como excepción las muestras con doble secuencia depositadas sobre ITO, donde no se distingue un incremento de la incorporación de Se.

3.3.3.3. Análisis mediante XPS



(a)



(b)

Figura 3.32: Espectro completo de XPS en a) la superficie y b) en el volumen (240 nm de profundidad) de una lámina de $1,1\mu\text{m-CuIn}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{Se}_2$ selenizada a 500°C con 240 mg de Se.

Se ha investigado la composición superficial de las láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). A fin de obtener información sobre la composición en el interior de las películas delgadas, se hizo un decapado de la superficie mediante bombardeo con iones de argón a un ritmo de sputtering de $80 \text{ \AA}/\text{min}$, realizando análisis a diferentes profundidades.

En las figuras 3.32(a) y 3.32(b) se representan los espectros generales de XPS en la superficie y en el volumen (a 240 nm de profundidad) de una película delgada de $1.1 \mu\text{m}$ - $\text{CuIn}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Se}_2$ selenizada a 500°C con 240 mg de Se, respectivamente. En general, todas las muestras estudiadas presentan un espectro de XPS donde se observa principalmente Cu, In, Al, Se, O, C y Na en superficie, mientras que en volumen, después del decapado iónico con Ar, no se detecta Na ni C. Se pueden observar también los picos correspondientes a las transiciones Auger. La composición cuantitativa de las muestras se llevó a cabo a partir de las áreas de los picos característicos correspondientes a cada uno de los elementos mediante los métodos de ajustes ya mencionados.

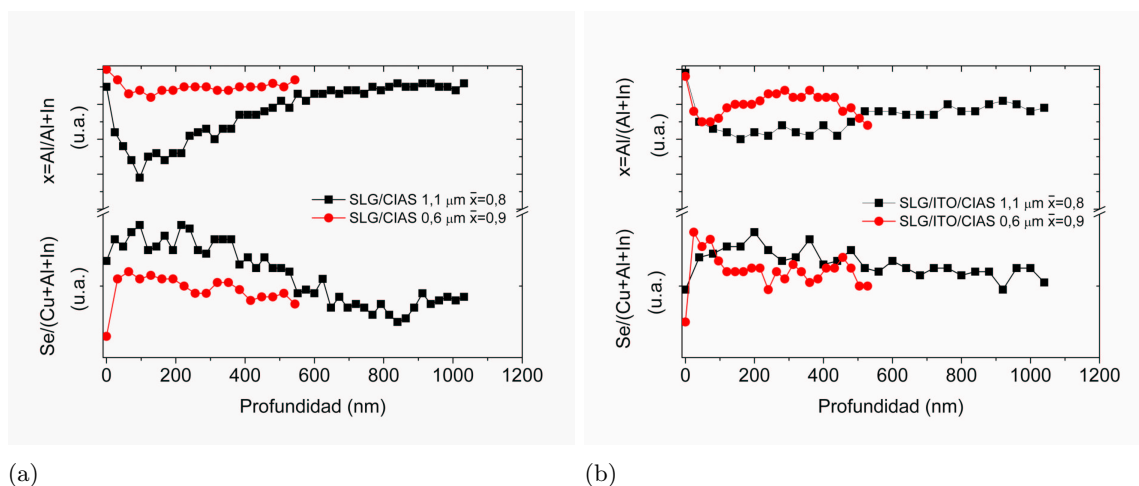


Figura 3.33: Evolución en profundidad de los datos de composición obtenidos mediante XPS de películas de CIAS depositadas sobre a) vidrio desnudo y b) sobre sustratos recubiertos con ITO.

Las figuras 3.33(a) y 3.33(b) muestran los datos de composición obtenidos a partir de las medidas de Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) de las láminas delgadas de CIAS con 0.6 y $1.1 \mu\text{m}$ depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto con ITO. \bar{x} representa el valor medio de la cantidad de Al, $x = \text{Al}/(\text{Al} + \text{In})$, calculado a partir de las medidas de EDAX. Cerca de la superficie, se aprecia un aumento brusco en x y una disminución en los valores de la incorporación de Se a la lámina dado por el cociente Se/metales (figuras 3.33(a) y 3.33(b)). Esto indica un aumento repentino de la cantidad de Al desde el volumen hacia la superficie. Se ha observado un marcado gradiente de Se y Al en las películas de CIAS depositadas sobre

sustratos de vidrio (figura 3.33(a)) a medida que el espesor de la muestra aumenta, lo que implica varias fases CIAS en concordancia con los diagramas de difracción de rayos X. No obstante, sobre sustratos recubiertos con ITO, el gradiente de Al y Se se suaviza con respecto al vidrio desnudo, lo que parece indicar que los sustratos de ITO (y los de AZO) equilibran y regulan la formación de las fases cuaternarias a través de la interdifusión del Al y la incorporación de Se. En términos relativos, los sustratos de OCT favorecen una distribución en profundidad más homogénea respecto a los muestras de CIAS sobre SLG.

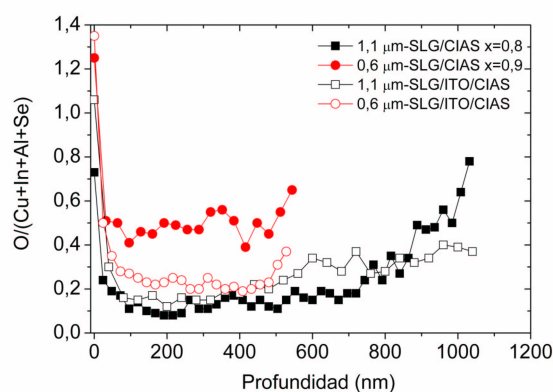


Figura 3.34: Perfil de profundidad obtenido por XPS de la proporción de oxígeno en láminas delgadas de CIAS depositadas en sustratos de SLG desnudos y recubiertos con ITO.

La relación $O/(Se+In+Al+Cu)$ en función de la profundidad de las películas CIAS se muestra en la figura 3.34. Se observa que las superficies están fuertemente oxidadas mientras que la oxidación se mantiene relativamente baja y constante en el volumen. Sin embargo, la oxidación aumenta notablemente en la región de la intercara entre la capa absorbente y el sustrato de vidrio en las muestras más gruesas (y menos aleadas). Esto indica que los sustratos de ITO (y AZO) actúan como una barrera a la oxidación proveniente del sustrato de cristal, como se ve corroborado por los datos de EDAX expuestos en la tabla 3.12.

Las figuras 3.35, 3.36 y 3.37 presentan los espectros de XPS de los picos Se 3d_{5/2}, Al 2p, In 3d_{5/2}, O1s y Cu 2p_{3/2} de láminas delgadas de CIAS para varias situaciones. Los espectros de XPS de una película delgada de 0.6 μm-CuIn_{0,1}Al_{0,9}Se₂/SLG analizados en la superficie, en el volumen y en la región de la intercara con el vidrio se muestran en la figura 3.35.

Se observa un desplazamiento de los picos en el volumen y la intercara con respecto a la superficie. Esto concuerda bien con la incorporación de Al a la red del CuInSe₂ y la formación

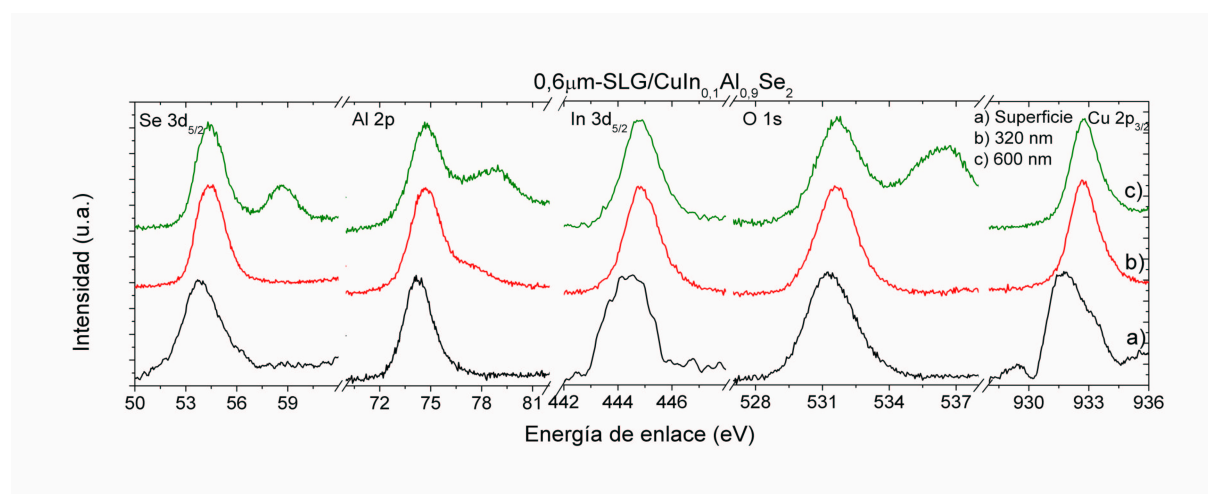


Figura 3.35: Señales de XPS de una muestra de 0.6 μm-CuIn_{0.1}Al_{0.9}Se₂/SLG analizada en la superficie, el volumen y la región de la intercara con el vidrio.

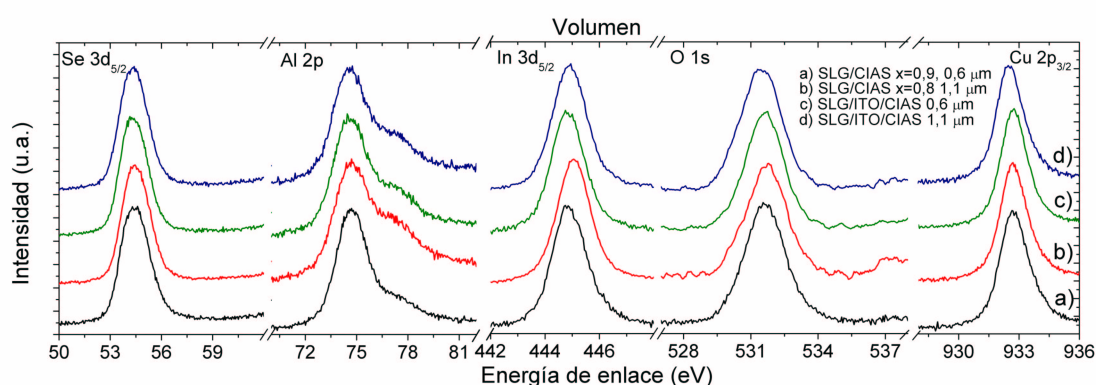


Figura 3.36: Espectro de XPS en la región del volumen de láminas delgadas de CIAS con dos espesores y cantidades de Al (x) depositadas en SLG desnudo y recubierto con ITO.

de películas de CIAS. En la superficie, se observa una mayor oxidación (como se muestra en la figura 3.34) que puede ser atribuida a la humedad ambiental manifestada con la formación de hidróxidos metálicos y de óxidos. El pico de Al 2p sugiere la presencia de Al₂O₃ y Al(OH)₃. Esto se confirma por la asimetría hacia energías de enlace mayores del pico O 1s. El pico de la superficie correspondiente a In 3d_{5/2} es muy débil y es difícil obtener conclusiones fiables. La asimetría en el pico Cu 2p_{3/2} y el hombro a altas energías de enlace se pueden asociar con CIAS, Cu₂O y CuO, respectivamente. Además, la asimetría en el pico Se 3d_{5/2} concuerda bien con la presencia de Se elemental. En la región del volumen, cabe señalar el notable aumento de la

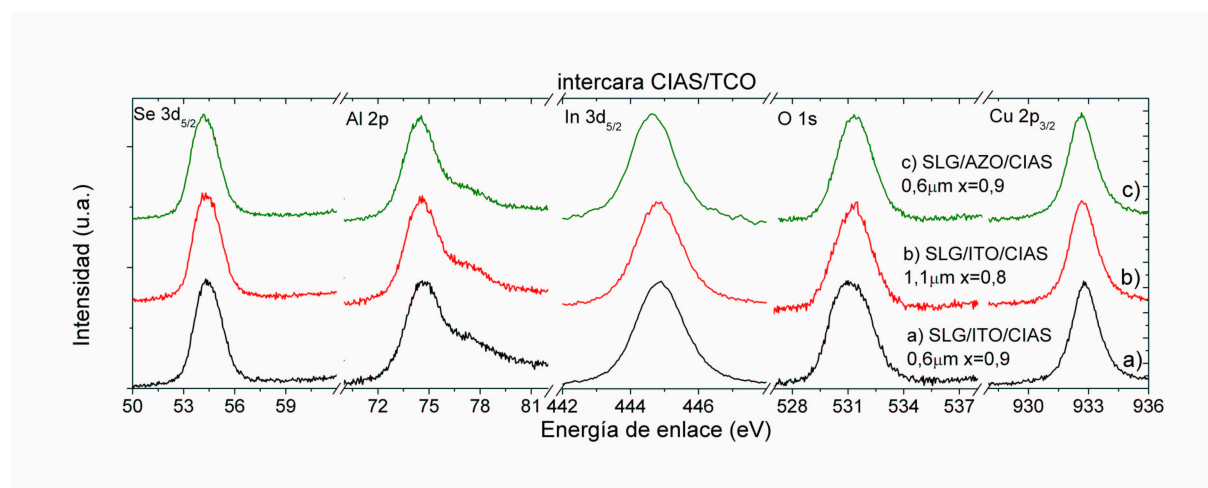


Figura 3.37: Espectro de XPS de la intercara entre la película de CIAS y el OCT para dos espesores y valores de x .

pequeña chepa en el pico Al 2p relacionados con Al_2O_3 y Cu 3p. Se ha publicado anteriormente que los picos situados en 74.7 y 77 eV se pueden atribuir a Al 2p y Cu 3p relacionados con películas delgadas de CuAlSe_2 [237], mientras que otro situado a 75.8 eV, aproximadamente, corresponde a Al_2O_3 , según los datos de la bibliografía para películas delgadas de CIAS con bajo contenido de Al [230].

La ligera asimetría en el pico In 3d $_{5/2}$ también puede ser atribuida a In_2O_3 . En ciertos elementos como el Cu o el In, entre otros, debe emplearse la transición Auger para poder determinar el compuesto que están formando, debido a que los picos XPS tienen valores muy similares para todos los compuestos asociados a dichos elementos. La figura 3.38 presenta los picos correspondientes a la transición Auger In MNN en regiones del volumen de películas delgadas de CIAS depositadas sobre vidrio desnudo y sobre capas de ITO. La transición Auger In MNN respalda la afirmación de la presencia de In_2O_3 en regiones del volumen. En la figura 3.38 se muestra además la posición calculada con los métodos de ajuste mencionados del pico relativo al In_2O_3 y el porcentaje de área que ocupa en relación al resto atribuible a CIS. Se observa como el porcentaje atribuible al óxido de In disminuye en las láminas depositadas sobre ITO (también sobre AZO) y en las de mayor espesor, confirmando que los OCT actúan en cierta forma como barrera a la oxidación.

El pico a 536.5 eV en la señal O 1s cerca de la intercara con el vidrio así como el pico a mayor energía en la señal Al 2p se deben al *efecto de carga diferencial*, originado cuando hay una isla conductora en un sustrato aislante y se manifiesta como un desplazamiento extra en la energía

de enlace de los compuestos aislantes. El pico a 58.8 eV en la señal del Se 3d_{5/2} se atribuye al efecto de carga diferencial aunque concuerda igualmente con una contribución de SeO₂.

La figura 3.36 muestra las señales de XPS de la región en volumen de láminas de CIAS con 0.6 y 1.1 μm de espesor depositadas sobre vidrio recubierto con ITO y sin recubrir. El aumento de la contribución del pico de Al₂O₃ en el Al 2p y el desplazamiento del In 3d_{5/2} hacia energías más altas para la muestra 1.1 μm -CIAS/SLG están relacionados con los datos mencionados anteriormente de una menor interdifusión y un mayor gradiente de Al con el aumento del espesor sobre sustratos SLG desnudos.

En la figura 3.37 se presentan los espectros de XPS de la región situada en la intercara entre el CIAS y el OCT. Se observa un pico que puede atribuirse a In₂O₃ correspondientes a la capa inferior de ITO. Sin embargo, la simetría de los picos y la falta de aquellos correspondientes a SeO₂ y CuO en el espectro XPS de muestras de CIAS/OCT/SLG indica que los sustratos OCT puede actuar como una barrera a la difusión del oxígeno desde el sustrato de vidrio, permitiendo así una mejor formación de los compuestos cuaternarios.

Se detectó cierta difusión de Na (0.9-1.9 % atómico) desde el sustrato de vidrio a través de la película o del OCT hacia la superficie. En la sección 2.1.3.2 se habló de los efectos beneficiosos de la difusión de Na aportada por los vidrios soda cálcicos en la eficiencia de las células de capa fina. Esta difusión de Na en láminas de CIAS es análoga a la observada en la bibliografía para muestras de SLG/CIS y SLG/CIGS [108][199][200][193][194][195][196][107]. El aumento de la concentración de Na en la superficie de la muestra y en la intercara con el sustrato ha sido publicado anteriormente por varios autores [223][238]. Ha sido observado por algunos autores que en configuración superestrato, la difusión de Na de los vidrios SLG hacia el absorbente es fuertemente inhibida por la capa de ZnO:Al [239]. En nuestro caso, no se aprecia una disminución reseñable en el porcentaje atómico de Na en la superficie del CIAS al depositar las capas de OCT entre el vidrio y el absorbente de CIAS (figura 3.39 correspondiente al espectro de XPS en la superficie de una lámina de CIAS depositada sobre ITO), pero si en la intercara, donde no se detecta Na.

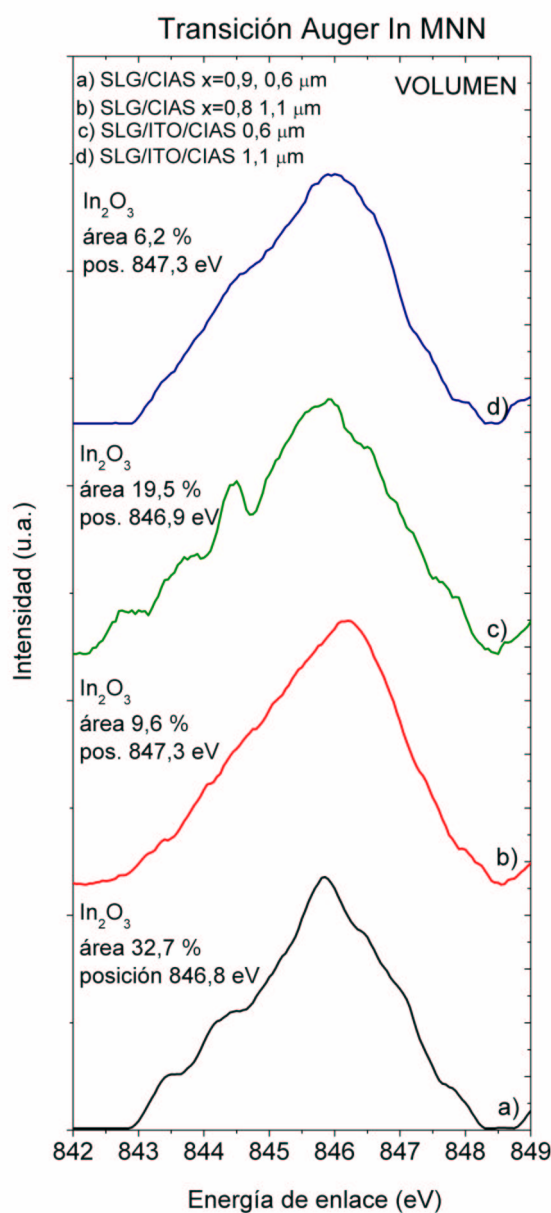


Figura 3.38: Espectro Auger del In correspondiente a la transición In MNN de regiones en el volumen de láminas delgadas de CIAS depositadas sobre vidrio desnudo y sobre ITO.

En las figuras 3.40 y 3.41 se muestran los espectros de XPS característicos de láminas delgadas de CIAS depositadas sobre vidrio desnudo y cubierto con ITO en la región de la intercara entre el SLG/CIAS y el ITO/CIAS, respectivamente. Puede apreciarse como en la región próxima a la intercara entre el vidrio y el absorbente existe cierta proporción de Na, mientras que no se

observa Na en la intercara entre el ITO (análogo para el AZO) y el CIAS. Se puede concluir que las muestras más delgadas, principalmente sobre sustrato de vidrio, están generalmente más oxidadas en la regiones superficiales y en volumen que las películas más gruesas. Esto está en concordancia con otros trabajos basados en calcopiritas con alto contenido de Al, como CuAlSe_2 , que ponen de manifiesto la dificultad para obtener películas delgadas policristalinas sobre sustratos de vidrio debido a la oxidación [240][241]. Se han propuesto varias fuentes de contaminación de oxígeno en películas de CIAS con bajo contenido de Al, incluyendo la oxidación del Al en el volumen y en regiones de la intercara con el contacto metálico debido a la difusión de oxígeno desde el sustrato SLG o el vapor de agua presente en la cámara de vacío [230].

Durante la selenización de los precursores metálicos, los contactos posteriores (capas de ITO y AZO) son expuestos a temperaturas entorno a 500°C . En estas condiciones, se ha publicado que las propiedades eléctricas de este tipo de ZnO:Al pueden deteriorarse debido a efectos térmicos de los defectos intrínsecos [193][242]. Además, se ha observado en los espectros de XPS una cierta difusión de Zn de la capa de ZnO:Al a la capa absorbente de CIAS, de igual modo que en el caso del CIGS depositado sobre capas de AZO. [193][243][244].

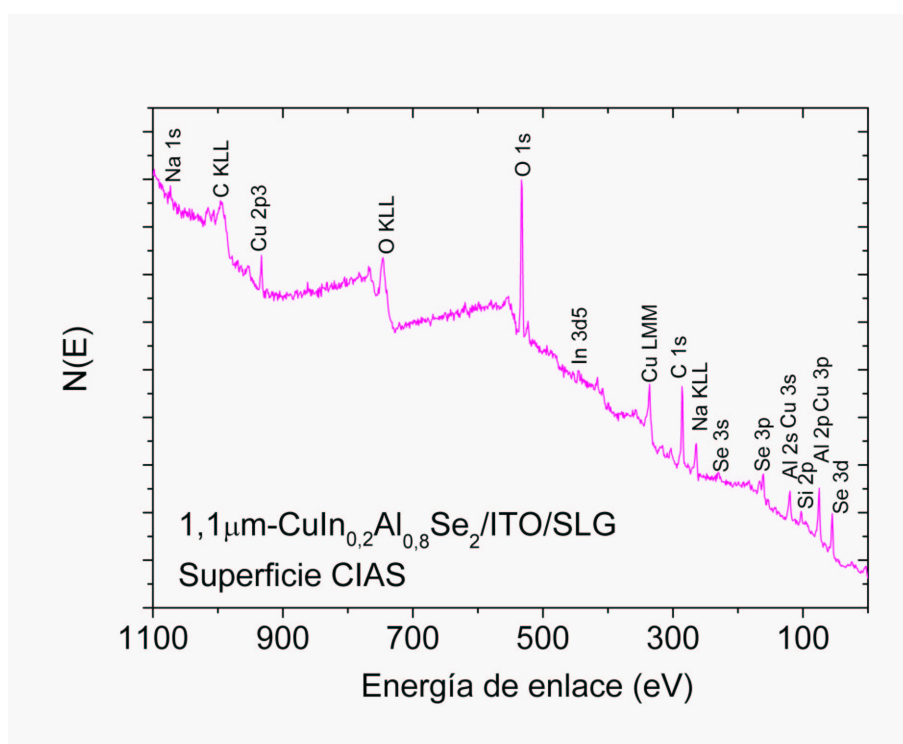


Figura 3.39: Espectros de XPS de la superficie de una película delgada de $1.1\mu\text{m}$ -CIAS con $x=0.8$ depositada sobre ITO.

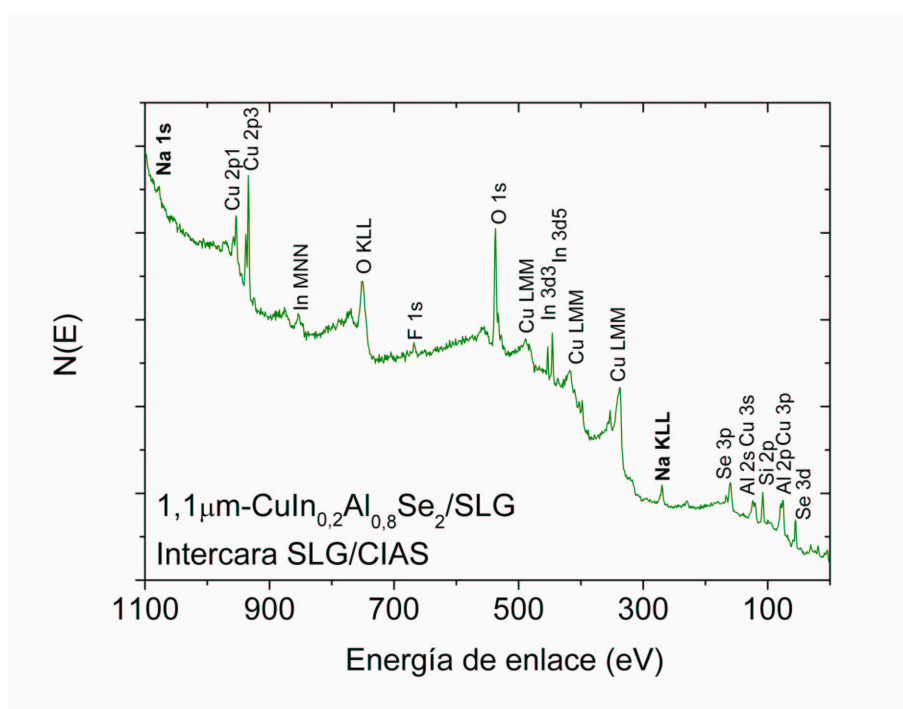


Figura 3.40: Espectro de XPS característico de una lámina delgada de 1.1 μm -CIAS depositada sobre SLG en la región de la intercara entre el SLG/CIAS.

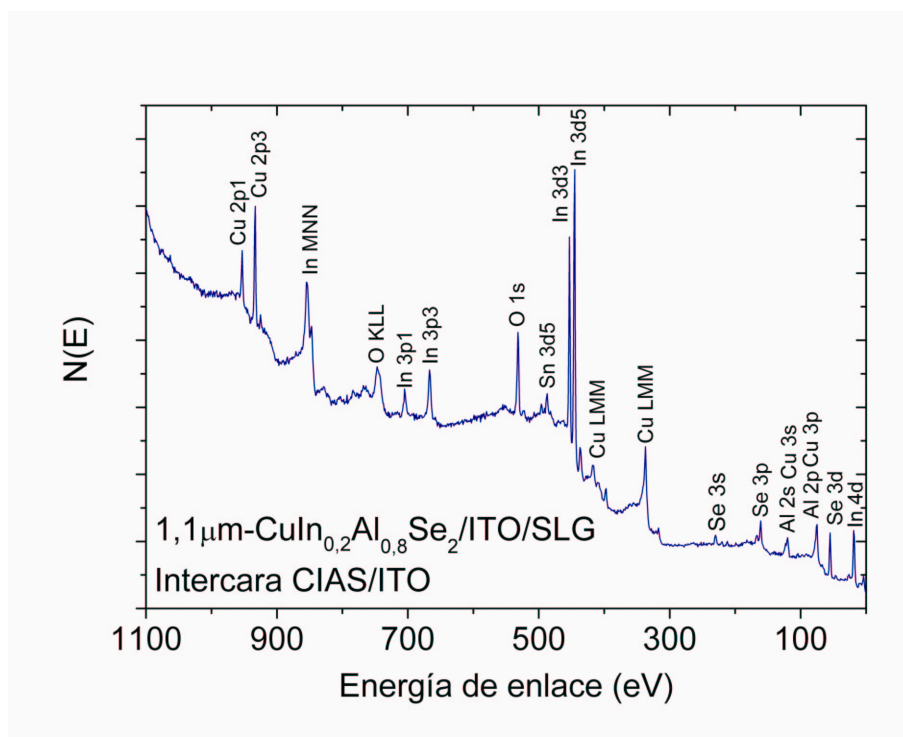


Figura 3.41: Espectro de XPS característico de una lámina delgada de $1,1\mu\text{m}$ -CIAS depositadas sobre vidrio recubierto con ITO en la región de la intercara entre el ITO/CIAS.

3.4. MORFOLOGÍA DE LAS LÁMINAS SELENIZADAS

Se ha estudiado la morfología superficial de las láminas precursoras de Cu-In, Cu-Al y Cu-In-Al una vez evaporadas y selenizadas a 450 y 500°C por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y medidas de rugosidad con perfilometría. Se ha analizado de nuevo la influencia de parámetros como la secuencia precursora, el espesor del absorbente, las condiciones de selenización, el ataque químico con KCN, los OCT como sustratos o la incorporación de Al a la red.

3.4.1. Morfología superficial de las películas delgadas de CuInSe_2 (CIS)

3.4.1.1. Estudio de la secuencia de precursores metálicos, el espesor de capa absorbente y las condiciones de selenización

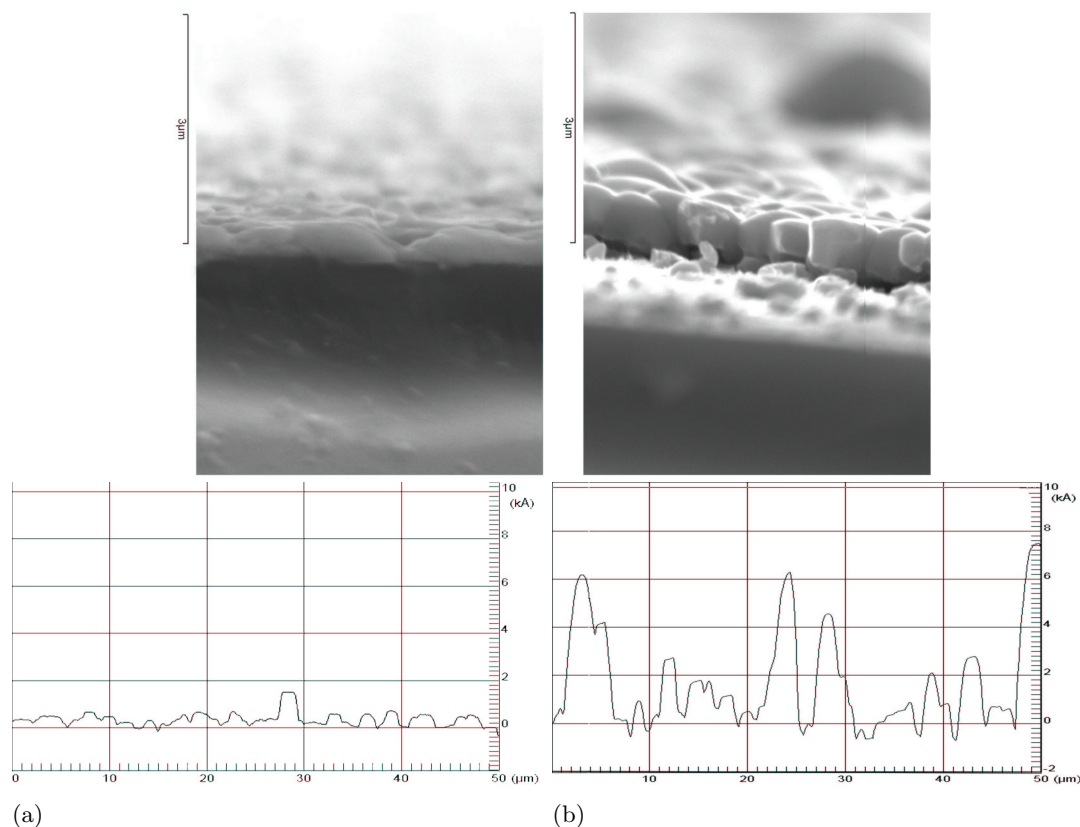


Figura 3.42: Imágenes SEM de la sección transversal y perfil de rugosidad de una bicapa SLG/In/Cu a) antes y b) después de selenizar a 450°C resultando en una película de $\sim 1.1 \mu\text{m}$ -CIS.

La calidad de la adhesión al sustrato de vidrio de las películas delgadas de CuInSe_2 depende, en parte, de las condiciones y características de las capas precursoras evaporadas que están directamente afectadas por la secuencia de depósito y el número de capas [116][124][109]. Por tanto, estos parámetros influirán en el grado de aleación entre las capas metálicas de Cu e In. Las figuras 3.42(a) y 3.42(b) se muestran las imágenes de SEM junto con los perfiles de rugosidad medidos con el perfilómetro de una bicapa SLG/In/Cu antes y después de selenizar resultando en una película de CIS de $1.1\mu\text{m}$ de espesor, respectivamente. No se aprecian discontinuidades significativas entre la capa de In y la de Cu, consiguiendo una superficie homogénea y suave con una rugosidad aritmética media $\bar{R}_a \sim 16\text{ nm}$ ($\sim 3.5\%$ del espesor de la capa). Una vez selenizada a 450°C , las medidas perfilométricas presentan superficies más rugosas con valores entorno a $\bar{R}_a \sim 140\text{ nm}$ y picos pronunciados que pueden asociarse a cristales de Cu-Se segregados en la superficie. El valor medio de la rugosidad de capas de CIS está afectado por la secuencia de los precursores metálicos, las fases binarias Cu-Se y el espesor de la película como se observa en las tablas 3.13 y 3.14, para películas delgadas de CIS antes y después del ataque químico con KCN.

Tabla 3.13: *Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, secuencia de precursores metálicos, cantidad de Se y valor medio de la rugosidad aritmética de láminas delgadas de CuInSe_2 antes y después del ataque químico con KCN*

$t(\pm 0.1\mu\text{m})$	Secuencia	Cantidad de Se (mg)	Sin KCN	Con KCN
			$\bar{R}_a(\text{nm})$	$\bar{R}_a(\text{nm})$
1.1	SLG/In/Cu	120	148	96
1.1	SLG/In/Cu/In	120	110	59
2.0	SLG/In/Cu/In	120	215	112
2.1	SLG/In/Cu/In/Cu/In	120	284	159

Para un mismo espesor de lámina de CIS, las capas con secuencia precursora SLG/In/Cu/In presentan una rugosidad menor comparada con las configuraciones In/Cu e In/Cu/In/Cu/In antes y después del tratamiento con KCN. La rugosidad media disminuye al efectuar el ataque químico con cianuro potásico KCN de valores alrededor del 9-14 % al 4-6 % del espesor global de las muestras. Estos resultados revelan que las fases de Cu-Se se encuentran principalmente localizadas como granos segregados en la superficie de las láminas de CIS (aunque también precipitados en la matriz de CIS) y que son una fuente importante de rugosidad superficial. Las estructuras observadas en la figura 3.43(a) y en las sucesivas presentan un tamaño lateral del mismo orden que el espesor, superior a las medidas del tamaño de cristal realizadas mediante XRD y la ecuación de Scherrer. Esto sugiere que las estructuras observadas representan granos o conglomerado de granos que a su vez pueden estar formados por un conjunto de cristales, lo que ha sido propuesto anteriormente [1]. Además, la medida de la anchura a mitad de altura de los

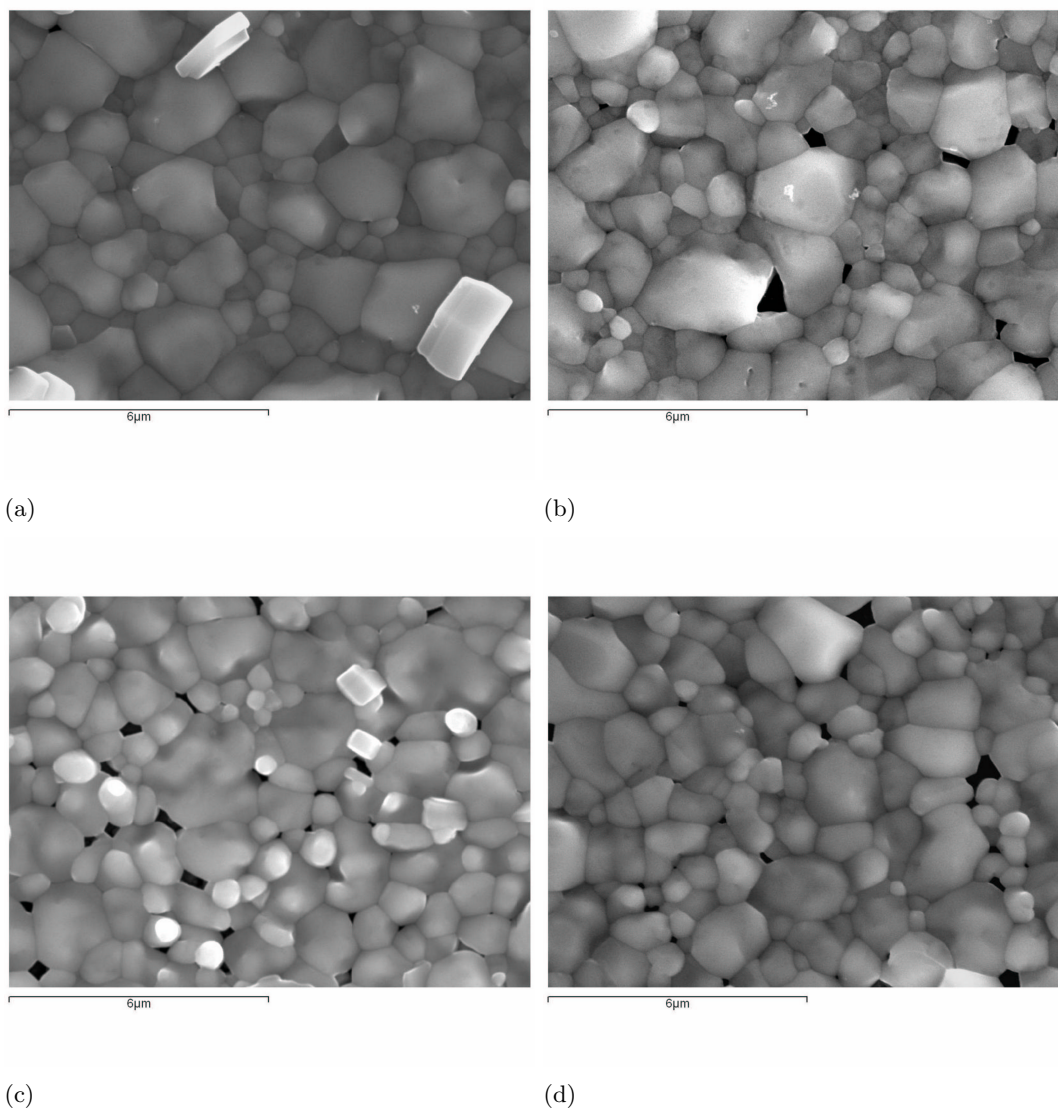


Figura 3.43: Micrografías SEM de láminas delgadas de $1.1\mu\text{m-CuInSe}_2$ depositadas sobre vidrio con secuencia SLG/In/Cu a) sin ataque de KCN, b) con KCN y con estructura SLG/In/Cu/In c) sin ataque químico de KCN y d) con KCN.

picos de difracción tiene un límite de resolución por debajo del cual tamaños de cristal mayores son indistinguibles. Para el caso de las láminas CIS se han obtenido tamaños de grano entre 0.5 y 2.5 μm (siempre dependiendo del espesor de la película y la composición) que se ajustan bien a los datos publicados anteriormente por otros autores para la técnica empleada [116]. Puede apreciarse estructuras de CuInSe_2 de mayor dimensión en las regiones colindantes a granos de Cu-Se. Por otra parte, se comprueba como los cristales brillantes segregados en la superficie y asociados a fases de Cu-Se desaparecen de la superficie después del ataque con KCN.

Para la cantidad óptima de Se encontrada en secciones anteriores, las láminas de CIS con estructura SLG/In/Cu parecen presentar granos mayores en la superficie que la secuencia SLG/In/Cu/In, lo que implica mayor rugosidad. Sin embargo, los resultados sugieren que esto puede ser debido a que la configuración In/Cu tenga granos mayores en la superficie que en la base de la película (es decir, un gradiente en profundidad del tamaño de grano, figura 3.44(c)). Obviamente, diferencias en la rugosidad producen variaciones en las propiedades ópticas, afectando como se ve en el apartado 3.5.

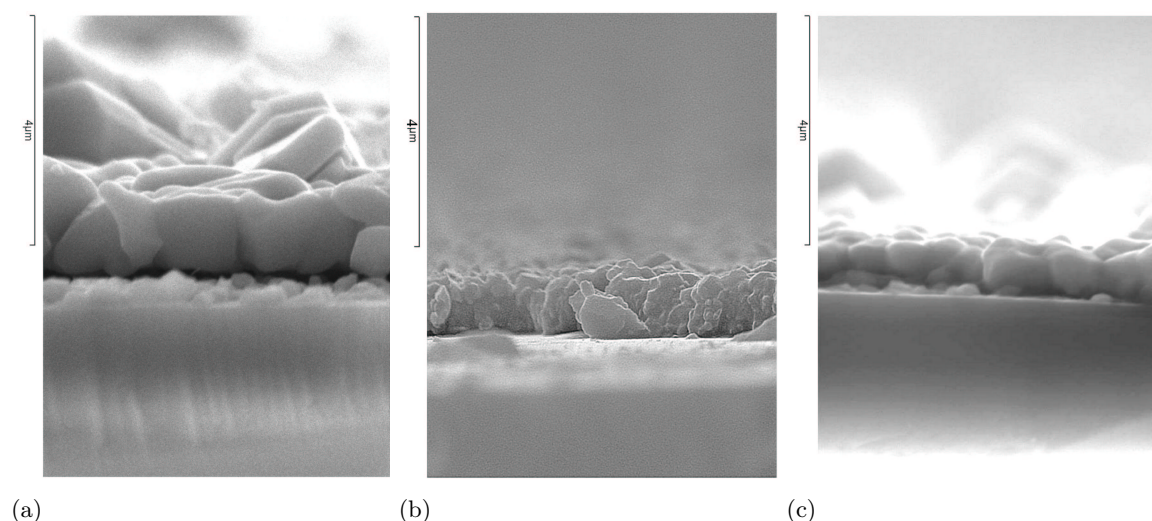


Figura 3.44: Sección transversal de películas delgadas de CuInSe_2 a) de $\sim 2.2\mu\text{m}$ de espesor con secuencia SLG/In/Cu/In, b) de $\sim 1.1\mu\text{m}$ y c) $\sim 1.1\mu\text{m}$ de espesor con secuencia SLG/In/Cu obtenidas por SEM.

Micrografías SEM de la sección transversal de películas delgadas de CIS con varios espesores y secuencias y con la cantidad óptima de Se se muestran en las figura 3.44. El crecimiento cristalino y la forma de los granos son diferentes en cada imagen. Se observa un tamaño de grano del orden del ancho de película con estructuras granulares. Las dos primeras imágenes (figura 3.44(a) y figura 3.44(b)) comparan películas de CIS con la misma secuencia SLG/In/Cu/In y con dos espesores $\sim 2.2\mu\text{m}$ y $\sim 1.1\mu\text{m}$, respectivamente. Se observan superficies compactas con conglomerados de granos más grandes conforme aumenta el espesor. Se puede apreciar como en

la muestra más gruesa hay estructuras o cristales de mayor tamaño (posiblemente de Cu-Se) que sobresalen de la superficie, lo cual esta de acuerdo con los resultados presentados en la tabla 3.14 donde se muestra que la rugosidad aumenta con el incremento de espesor para láminas de CIS con secuencia SLG/In/Cu/In. Para realizar la imagen de la figura 3.44(b) fue necesario el depósito de una capa de Au para evitar que se cargara la muestra, lo que le da ese aspecto granular con pequeños grumos. En la figura 3.44(c) se presenta la imagen SEM de una película delgada de CIS con secuencia SLG/In/Cu de $1.1\mu\text{m}$. Aunque son similares, la última tiene una morfología ligeramente peor con estructuras que no ocupan del todo el espesor de la capa y son menos compactas. Por otra parte, las muestras de CIS con SLG/In/Cu/In/Cu/In resultaron en una pobre adherencia al sustrato respecto al resto de configuraciones que se acentuaba con la cantidad de Se llegando a pelarse las capas de absorbente.

Tabla 3.14: Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, cantidad de Se y valor medio de la rugosidad aritmética de láminas delgadas de CuInSe_2 con secuencia SLG/In/Cu/In antes y después del ataque químico con KCN

$t(\pm 0.1\mu\text{m})$	Cantidad de Se (mg)	Sin KCN	Con KCN
		$\bar{R}_a(\text{nm})$	$\bar{R}_a(\text{nm})$
0.7	120	114	28
1.1	240	162	125
1.2	120	124	48
1.3	60	155	80
2.0	180	214	106
2.2	180	253	97

En las figuras 3.45 y 3.46 se muestran imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido y medidas perfilométricas de rugosidad de capas delgadas de CIS con secuencia SLG/In/Cu/In de diferente espesor, cantidad de Se, con y sin ataque químico con KCN. La rugosidad media depende fuertemente del espesor de las capas de CIS. Aunque el tamaño de grano está influenciado principalmente por el espesor de película y la composición, se ha observado también una dependencia con la secuencia precursora y con la cantidad de Se. Una mejora en la morfología superficial puede apreciarse para las láminas selenizadas con la cantidad óptima de Se propuesta en secciones anteriores. Para un mismo espesor, una mayor cantidad de Se promueve la formación de cristales de Cu-Se y conglomerados de CIS más grandes, incrementando la rugosidad superficial y deteriorando la morfología. Estos datos confirman que la cantidad de Se proporcionada durante la selenización que produce una morfología superficial adecuada está en el rango 120-180 mg de Se para películas de CIS entre 0.7 y $2.2\mu\text{m}$ de espesor.

Los perfiles de rugosidad medidos con el perfilómetro presentan superficies relativamente suaves con picos aislados asociados a las fases de Cu-Se que desaparecen después del ataque con

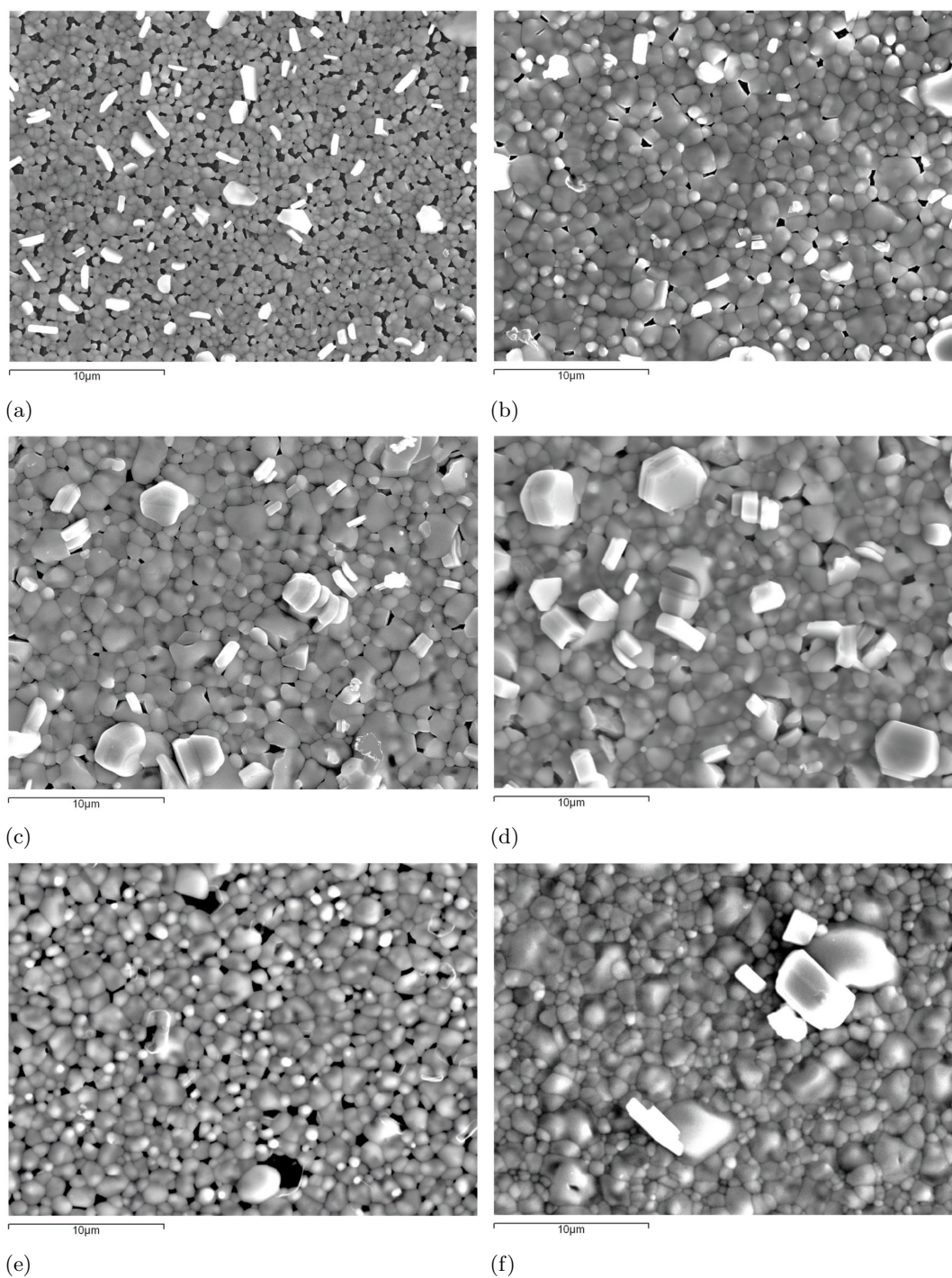


Figura 3.45: Imágenes SEM de láminas delgadas de CuInSe_2 con secuencia SLG/In/Cu/In de a) $\sim 0.7\mu\text{m}$ de espesor con 120 mg de Se b) $\sim 1.2\mu\text{m}$ con 120 mg de Se, c) $\sim 2.0\mu\text{m}$ con 180 mg de Se d) $\sim 2.2\mu\text{m}$ con 180 mg de Se, e) $\sim 1.2\mu\text{m}$ con 120 mg de Se después del ataque químico con KCN y f) $1.1\mu\text{m}$ con 240 mg de Se.

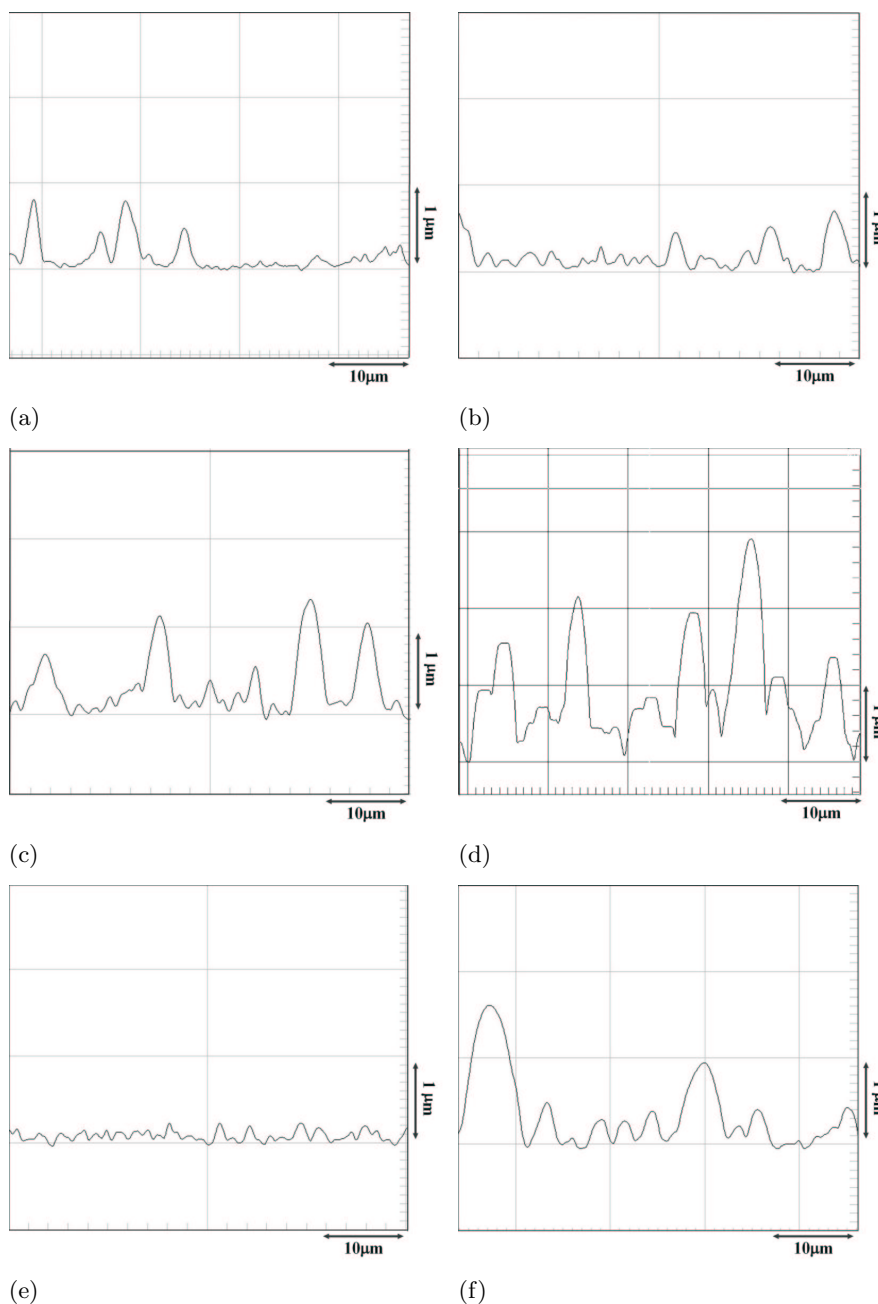


Figura 3.46: Perfiles de rugosidad de las láminas delgadas de CuInSe_2 de la figura 3.45 con secuencia SLG/In/Cu/In de a) $\sim 0.7 \mu\text{m}$ de espesor con 120 mg de Se b) $\sim 1.2 \mu\text{m}$ con 120 mg de Se, c) $\sim 2.0 \mu\text{m}$ con 180 mg de Se d) $\sim 2.2 \mu\text{m}$ con 180 mg de Se, e) $\sim 1.2 \mu\text{m}$ con 120 mg de Se después del ataque químico con KCN y f) $1.1 \mu\text{m}$ con 240 mg de Se.

KCN. Se confirma la dependencia de la rugosidad con la cantidad de Se, disminuyendo para la cantidad óptima y aumentando con el espesor en concordancia con otros autores [120].

Existe una amplia bibliografía sobre la morfología de láminas delgadas de CIS preparadas por diversos métodos y condiciones de espesor, composición, etc. En general, se han obtenido estructuras con un tamaño inferior a $2.5\mu\text{m}$ dependiendo del espesor de la capa y las condiciones de formación, que se encuentran en el rango dado por otros autores con métodos similares [129][109][24][137].

3.4.1.2. Influencia de los OCT como substratos

Se han estudiado los efectos que ocasionan los OCT utilizados como substratos del CIS en la morfología superficial de las láminas delgadas.

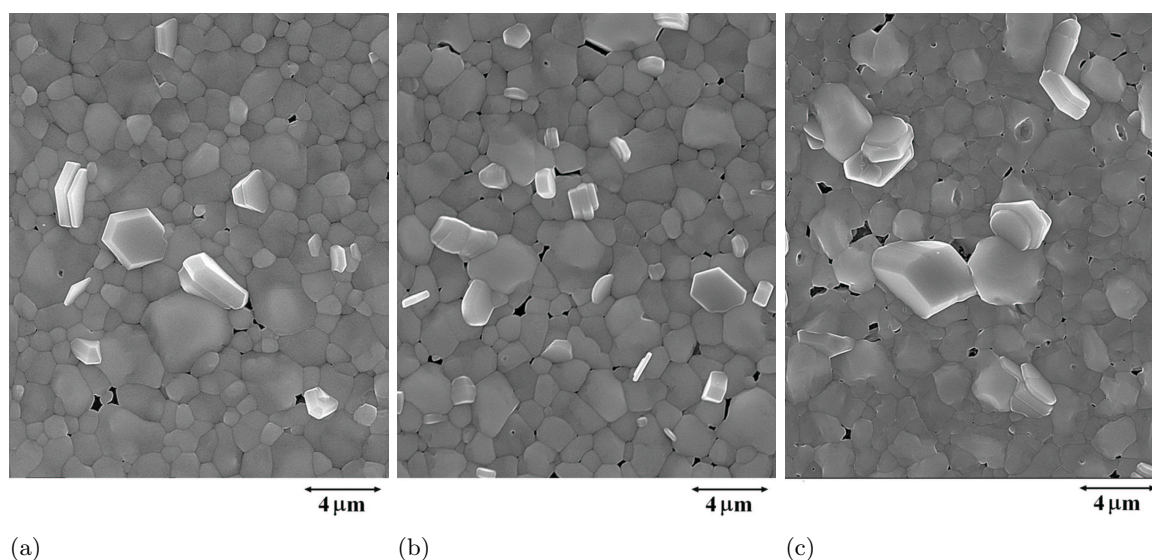


Figura 3.47: Micrografías SEM de láminas delgadas de $1.1\mu\text{m-CuInSe}_2$ depositadas sobre vidrio a) sin recubrir, b) recubierto con ITO y c) con AZO.

Las figuras 3.47(a), 3.47(b) y 3.47(c) muestran las imágenes obtenidas por SEM de películas delgadas de $1.1\mu\text{m-CuInSe}_2$ depositadas sobre vidrio desnudo, recubierto con ITO y AZO, respectivamente. Se aprecian un tamaño de grano relativamente homogéneo con fases de Cu-Se segregadas como cristales dispersos por la superficie de la muestra y precipitados en la matriz de CIS. En promedio, el tamaño de grano y su homogeneidad aumenta ligeramente en las muestras de CIS depositadas sobre OCT, especialmente sobre AZO. Además, como puede verse en la tabla 3.15, la rugosidad media se incrementa con la presencia de los substratos de OCT (y con

el espesor del absorbente) debido a la propia capa y a la formación de estructuras más grandes en la superficie.

Tabla 3.15: Estructura, espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, cantidad de Se (mg) y valor medio de la rugosidad aritmética \bar{R}_a (nm) de láminas delgadas de CuInSe_2 depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto con ITO y AZO.

Estructura	$t(\pm 0.1\mu\text{m})$	Cantidad de Se (mg)	\bar{R}_a (nm)
SLG/CIS	0.6	120	79
SLG/ITO/CIS	0.6	120	124
SLG/AZO/CIS	0.6	120	159
SLG/CIS	1.1	120	101
SLG/ITO/CIS	1.1	120	136
SLG/AZO/CIS	1.1	120	162

Todas las muestras muestran buena adhesión al sustrato tanto de SLG sin recubrir como recubierto por capas delgadas de OCT.

3.4.2. Morfología superficial de las películas delgadas de CuAlSe_2 (CAS)

3.4.2.1. Influencia de la secuencia de precursores metálicos, el espesor y las condiciones de selenización

En las figuras 3.48(a)-(d) se muestran las imágenes SEM de capas metálicas precursoras selenizadas con 240 mg de Se para obtener capas de CAS de $0.6\mu\text{m}$ de espesor con diferentes secuencias de Cu-Al: SLG/Al/Cu, SLG/Cu/Al, SLG/Al/Cu/Al y SLG/Al/Cu.../Cu (10 capas). En el análisis de difracción de rayos X se vio que en ningún caso se había formado CuAlSe_2 con estructura cristalina ordenada. En general se obtiene una matriz metálica con fases binarias de Cu-Se, y en algunos casos, trazas de CAS. La bicapa acabada en Cu presenta gran cantidad de cristales dispersados por la superficie y embebidos en la base intermetálica correspondientes a fases binarias de Cu-Se. Sin embargo, la acabada en Al presenta una morfología diferente, con estructuras circulares ricas en Al que no han difundido con el Cu. La muestra que consta de 10 capas tiene una morfología similar a la de dos capas que acaba en Al pero con estructuras más heterogéneas en la superficie. De todas las configuraciones probadas, la secuencia SLG/Al/Cu/Al es la más homogénea, sin una contribución importante de fases binarias de Cu-Se o de macroestructuras metálicas y con microestructuras más similares a las correspondientes a granos cristalinos de CuAlSe_2 , como se verá más próximamente.

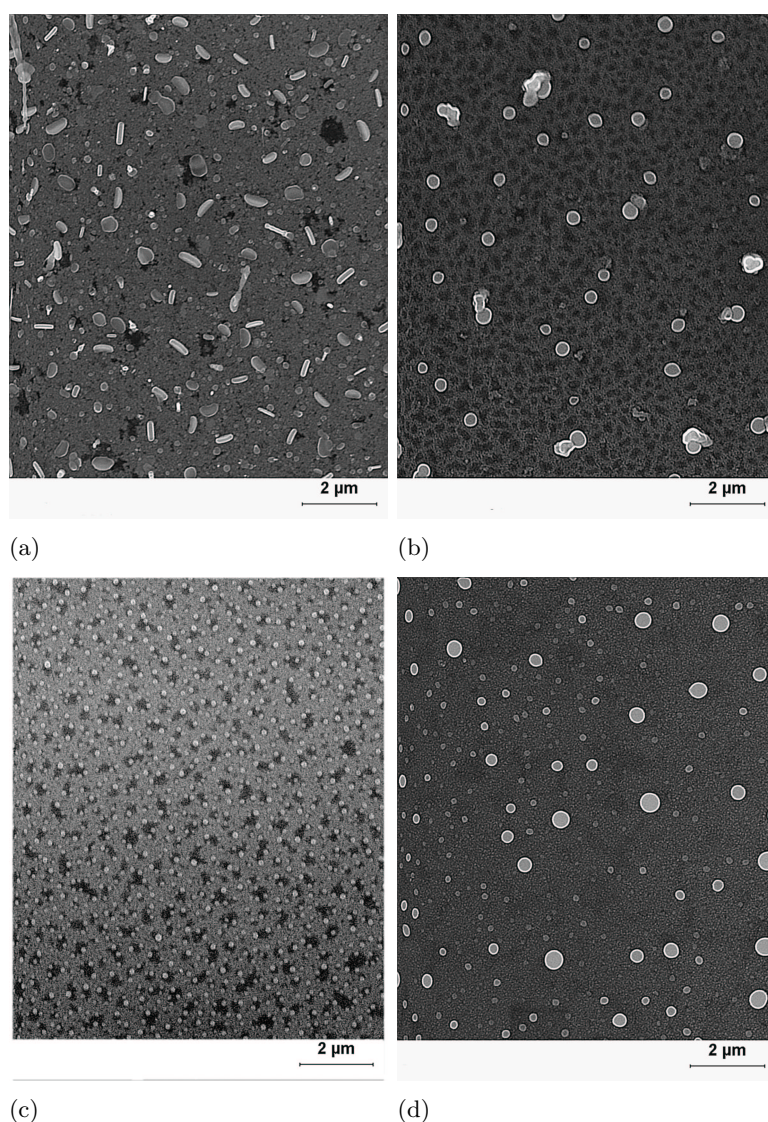


Figura 3.48: Imágenes SEM de capas metálicas precursoras con secuencia a) SLG/Al/Cu, b) SLG/Cu/Al, c) SLG/Al/Cu/Al, y d) SLG/Al/Cu/...Al/Cu (10 capas), selenizadas a 500°C con 240 mg de Se para obtener láminas de CAS de $0.6\mu\text{m}$ de espesor, aproximadamente.

Se han analizado otros parámetros influyentes en la formación del compuesto ternario cristalino, esta vez relacionados con el proceso de selenización, como la cantidad de Se aportada. Las fotos de las figuras 3.49(a), 3.49(b), 3.49(c) y 3.49(d) presentan capas metálicas con secuencia SLG/Al/Cu/Al selenizadas con 120 mg ó 240 mg de Se para obtener láminas de CAS de 0.6 y $1.1\mu\text{m}$ de espesor. Las dos primeras figuras representan las imágenes SEM para láminas de $0.6\mu\text{m}$. Se observa que el incremento de Se aumenta el número de estructuras circulares pero en

ningún caso se consigue la formación y cristalización de CuAlSe_2 sobre SLG desnudo. Se obtiene una base intermetálica con estructuras asociadas a Cu-Se. Sin embargo, a espesores mayores, el incremento de la cantidad de Se en la caja de grafito favorece la formación de CAS con estructura cristalina definida (3.49(d)).

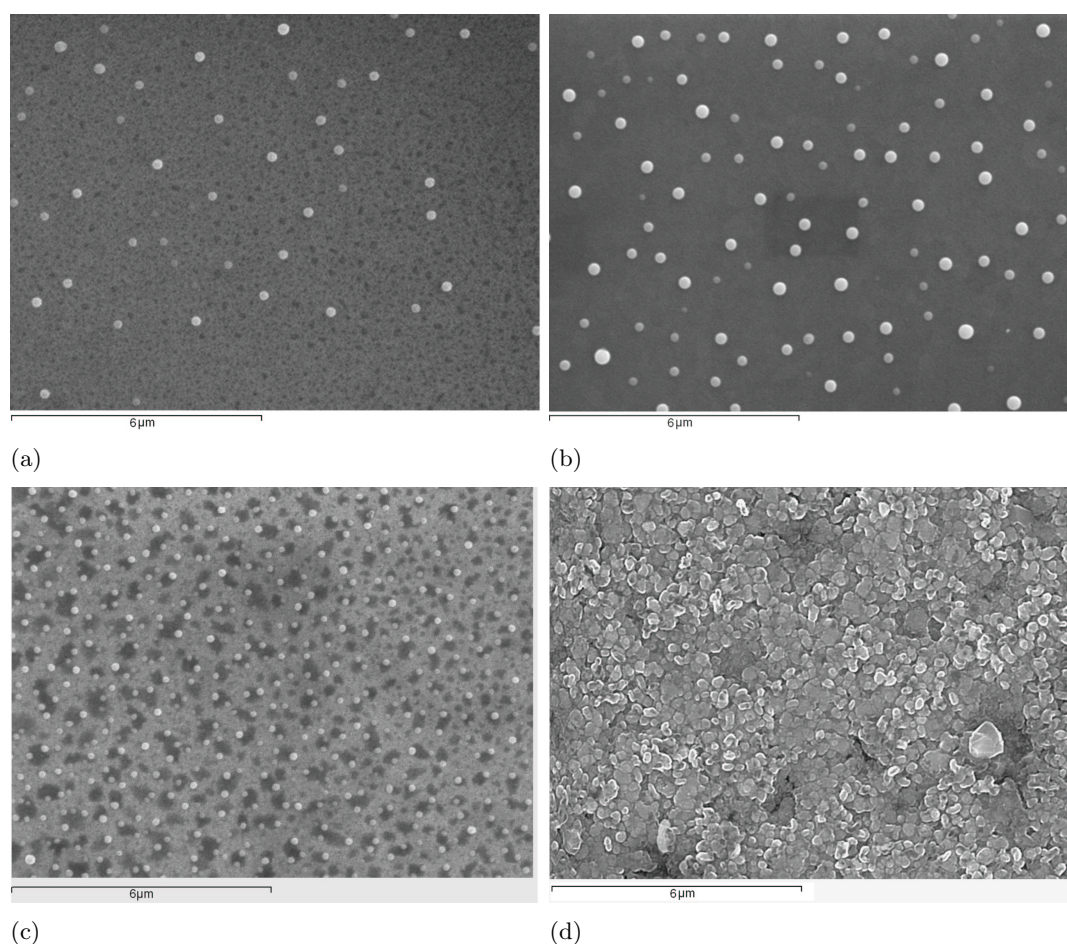


Figura 3.49: Imágenes SEM de capas metálicas precursoras con secuencia SLG/Al/Cu/Al selenizadas a 500°C para obtener láminas de CAS de a) $0.6\mu\text{m}$ de espesor con 120 mg de Se, b) $0.6\mu\text{m}$ con 240 mg de Se, c) $1.1\mu\text{m}$ con 120 mg de Se y d) $1.1\mu\text{m}$ con 240 mg de Se.

La morfología superficial de las láminas de CAS cristalizadas ha resultado ser muy similar a la reportada en la bibliografía para películas coevaporadas con tamaños de grano alrededor de $0.4\text{-}0.6\mu\text{m}$ [227] o selenizadas en un proceso secuencial [245][57].

3.4.2.2. Efecto de los OCT como substratos

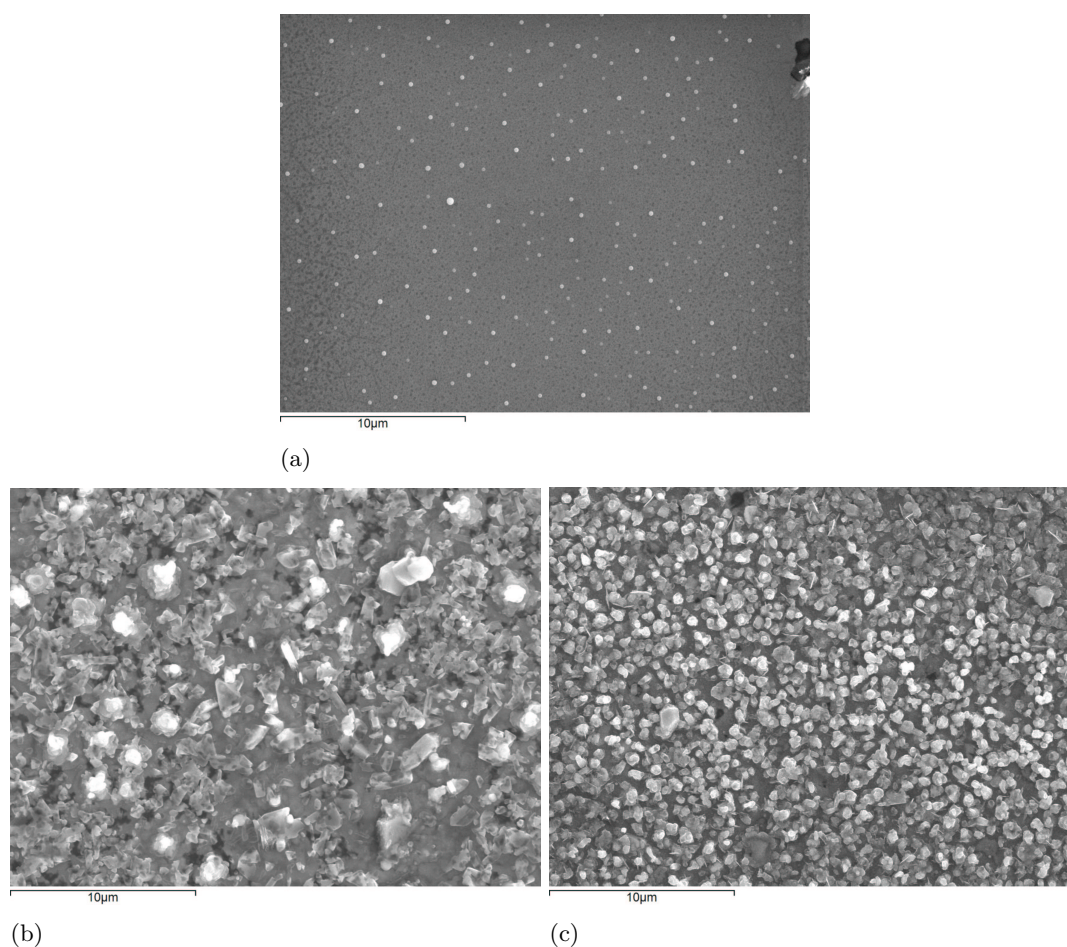


Figura 3.50: Micrografías SEM de láminas delgadas de $0.6\mu\text{m-CuAlSe}_2$ depositadas sobre vidrio a) desnudo, b) recubierto con ITO y c) con AZO.

La morfología superficial de láminas delgadas de Al/Cu/Al depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto con OCT y selenizadas con 120 mg de Se para obtener capas de CAS de $\sim 0.6\mu\text{m}$ se muestra en las figuras 3.50(a), 3.50(b) y 3.50(c). Sobre vidrio desnudo, las capas más delgadas presentan una base intermetálica con estructuras aisladas que pueden asociarse a CuAlSe_2 y a fases de Cu-Se independientemente de la cantidad de Se. Mientras que los substratos de ITO y AZO favorecen la formación de CuAlSe_2 cristalino en un amplio rango de cantidades de Se, de acuerdo con los resultados estructurales.

Las láminas depositadas sobre ITO (figura 3.50(b)) muestran una estructura algo más desordenada que las depositadas sobre AZO (figura 3.50(c)), posiblemente debido a la mayor cristal-

inidad del sustrato de AZO. En éstas últimas, se observa una morfología muy homogénea compuesta por granos de $\sim 0.5\mu\text{m}$ de diámetro.

Tabla 3.16: Estructura, secuencia del absorbente, espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, cantidad de Se (mg) y valor medio de la rugosidad aritmética \bar{R}_a (nm) de láminas delgadas de CuAlSe_2 depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto con ITO y AZO.

Estructura	Secuencia	$t(\mu\text{m})$	Cantidad de Se (mg)	\bar{R}_a (nm)
SLG/CAS	Al/Cu/Al	0.6	120	58
SLG/ITO/CAS	Al/Cu/Al	0.6	120	140
SLG/AZO/CAS	Al/Cu/Al	0.6	120	119
SLG/CAS	Al/Cu/Al	0.6	240	56
SLG/ITO/CAS	Al/Cu/Al	0.6	240	184
SLG/AZO/CAS	Al/Cu/Al	0.6	240	146
SLG/CAS	Al/Cu/Al/Al/Cu/Al	1.2	120	95
SLG/ITO/CAS	Al/Cu/Al/Al/Cu/Al	1.2	120	274
SLG/AZO/CAS	Al/Cu/Al/Al/Cu/Al	1.2	120	247
SLG/CAS	Al/Cu/Al/Al/Cu/Al	1.2	240	83
SLG/ITO/CAS	Al/Cu/Al/Al/Cu/Al	1.2	240	253
SLG/AZO/CAS	Al/Cu/Al/Al/Cu/Al	1.2	240	178
SLG/CAS	Al/Cu/Al	1.1	120	100
SLG/ITO/CAS	Al/Cu/Al	1.1	120	313
SLG/AZO/CAS	Al/Cu/Al	1.1	120	273
SLG/CAS	Al/Cu/Al	1.1	240	187
SLG/ITO/CAS	Al/Cu/Al	1.1	240	131
SLG/AZO/CAS	Al/Cu/Al	1.1	240	154

Películas más gruesas de CuAlSe_2 depositadas sobre vidrio desnudo y sustratos recubiertos con ITO se muestran en las figuras 3.51(a), 3.51(b), 3.51(c) y 3.51(d). Confirmando los resultados estructurales, la formación del compuesto ternario CAS sobre vidrio desnudo se consigue con la mayor cantidad de Se probada (240 mg de Se) independientemente del espesor de las capas metálicas precursoras. El tamaño de las estructuras observadas aumenta con el espesor de las películas y con la presencia de los OCT.

La rugosidad aritmética media medida con el perfilómetro y mostrada en la tabla 3.16 para diferentes espesores, secuencias, cantidades de Se y sustratos, es muy baja cuando la presencia de fases intermetálicas es mayoritaria incrementándose al formarse el compuesto ternario CuAlSe_2 . En general, se han obtenido rugosidades más altas para las muestras de CAS depositadas sobre ITO. No se han encontrado referencias en la bibliografía sobre medidas de rugosidad en láminas delgadas de CAS.

Se concluye por tanto que se obtiene una mejor cristalización para las capas más gruesas y

sobre sustratos cristalinos (como el ITO y el AZO).

Las figuras 3.51(a) y 3.51(c) ratifican los resultados de rayos X donde se observaba que para espesores mayores de $1\mu\text{m}$ la formación y cristalización del ternario CuAlSe_2 sobre vidrio desnudo ocurre con altas cantidades de Se, con independencia del espesor de las capas metálicas precursoras. Pueden apreciarse granos con tamaños inferiores a $1\mu\text{m}$ que aumentan considerablemente con la presencia de los sustratos de ITO (figuras 3.51(b) y 3.51(d)). Se observa una estructura similar sobre los sustratos de AZO.

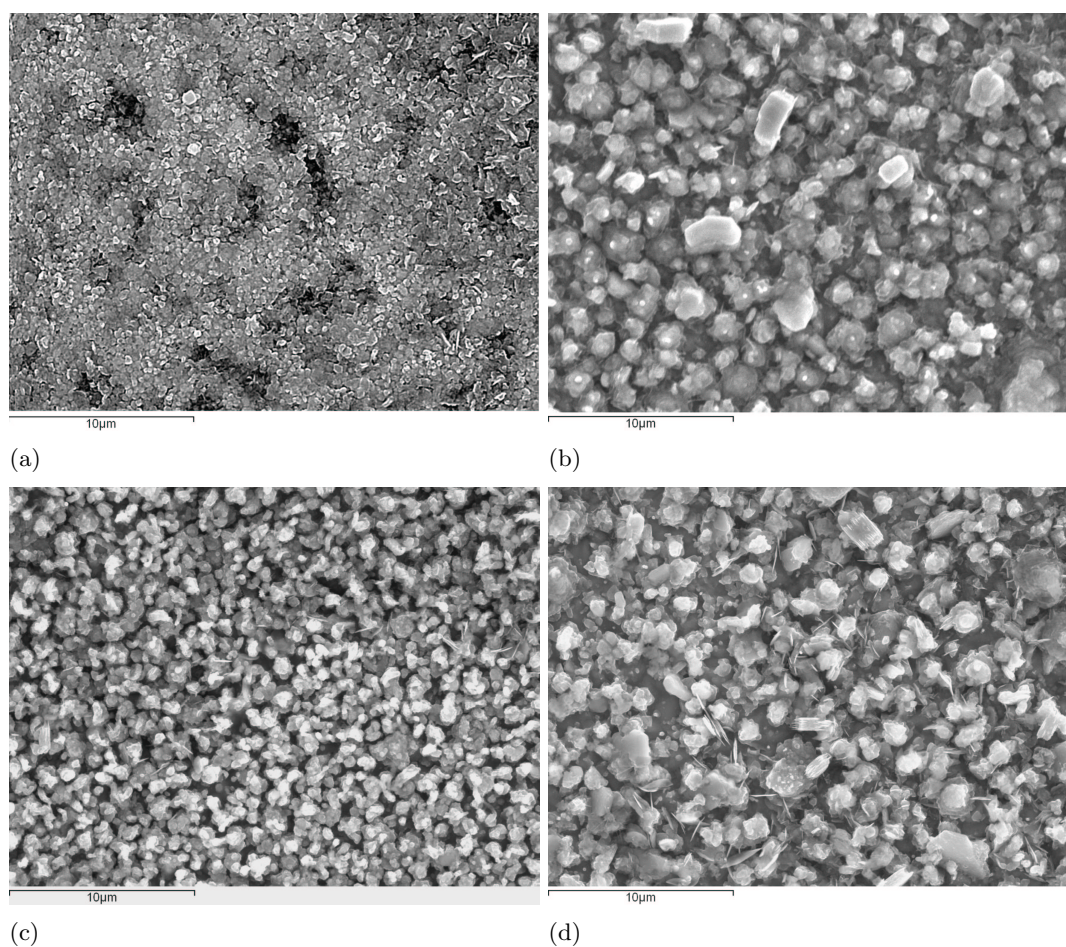


Figura 3.51: Micrografías SEM de láminas delgadas de CuAlSe_2 de $\sim 1.1\mu\text{m}$ de espesor depositadas sobre vidrio a) desnudo y b) recubierto con ITO, y de $\sim 1.2\mu\text{m}$ con secuencia SLG/Al/Cu/Al/Al/Cu/Al c) sobre vidrio sin recubrir y d) recubierto con ITO.

3.4.3. Morfología superficial de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ (CIAS)

Se ha estudiado la influencia en la morfología superficial y en la rugosidad de la incorporación de Al en el sistema $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ obtenido mediante selenización a 500°C , del ataque químico con cianuro potásico así como de la presencia de sustratos de ITO y AZO.

3.4.3.1. Evolución con la cantidad de Aluminio

Las figuras 3.52(a)-(f) y 3.53(a)-(f) presentan la evolución de la morfología superficial con el aumento de la cantidad de Al, x , para películas delgadas de $\sim 0.6\mu\text{m}$ y $\sim 1.1\mu\text{m}$ de espesor sobre SLG, respectivamente. Las imágenes muestran que, en general, la morfología superficial cambia hacia tamaños de grano medio más pequeños con estructuras más heterogéneas e irregulares para valores de x intermedios, que podrían ser consecuencia de la presencia de fases de CIAS con diferente incorporación de Al en una misma muestra, como se observó en el análisis de rayos x y, por ejemplo, en las figuras 3.52(f), 3.52(e) y 3.53(d) ó 3.53(e). El cambio en la morfología compacta con tamaños homogéneos observada en las muestras con bajo x a la morfología con estructuras con varios tamaños bien diferenciados para x superiores a 0.4 aproximadamente, apoya la hipótesis de la presencia de varias fases de CIAS (junto con trazas de intermetálicos poco cristalinos) observada en los diagramas de difracción de rayos x .

Se observó en las propiedades estructurales que el tamaño medio de cristal aumenta para $x > 0.6$. Esto quiere decir que con el aumento de la cantidad de Al en la red cristalina, los cristallitos no son incorporados en grandes agregados, y que menos cristales forman las estructuras granulares observadas.

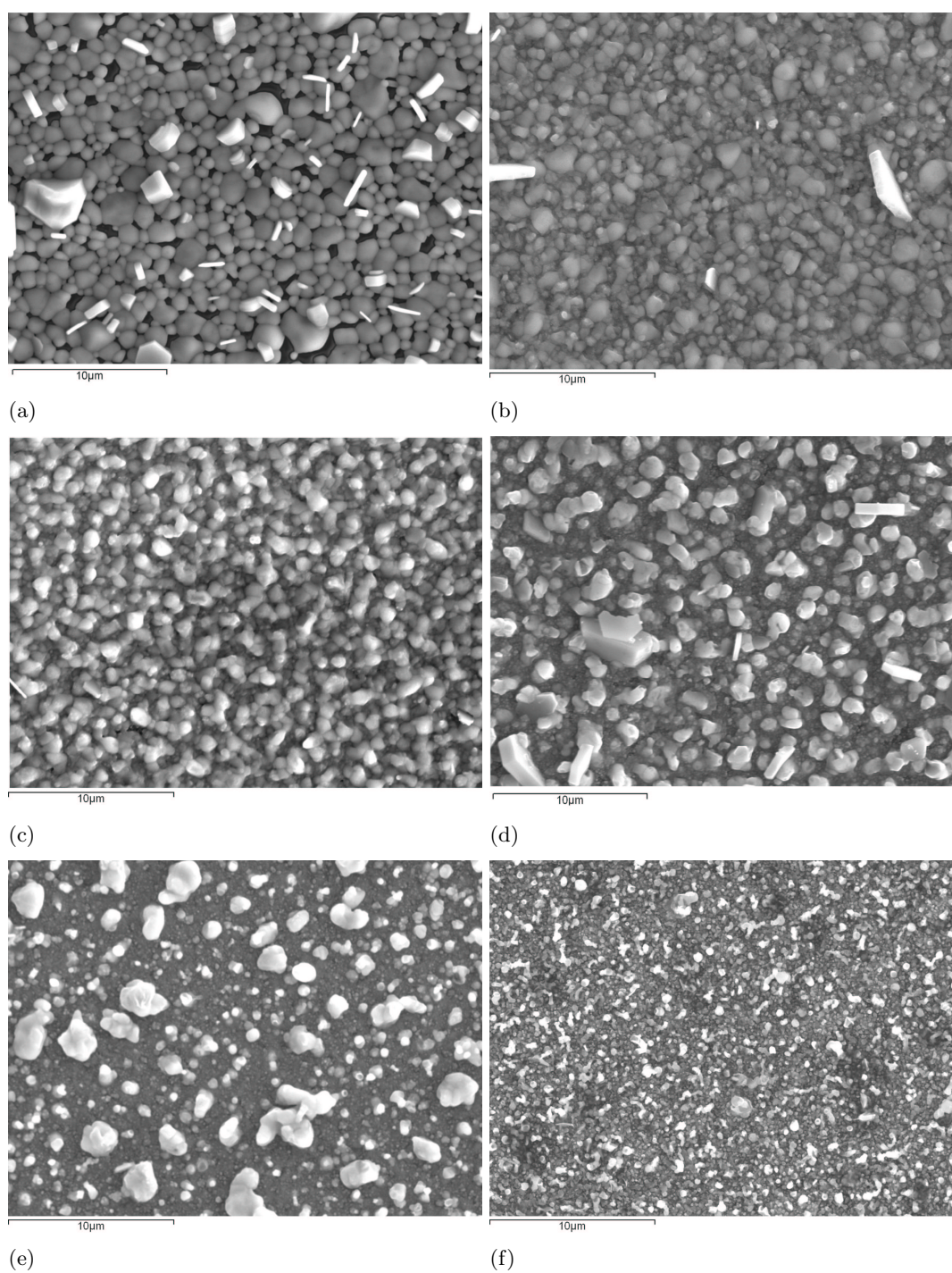


Figura 3.52: Imágenes SEM de la evolución de la morfología superficial de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ de $0.6\mu\text{m}$ de espesor para varios valores de x : a) $x=0.00$, b) $x=0.22$, c) $x=0.33$, d) $x=0.46$, e) $x=0.70$ y f) $x=0.90$.

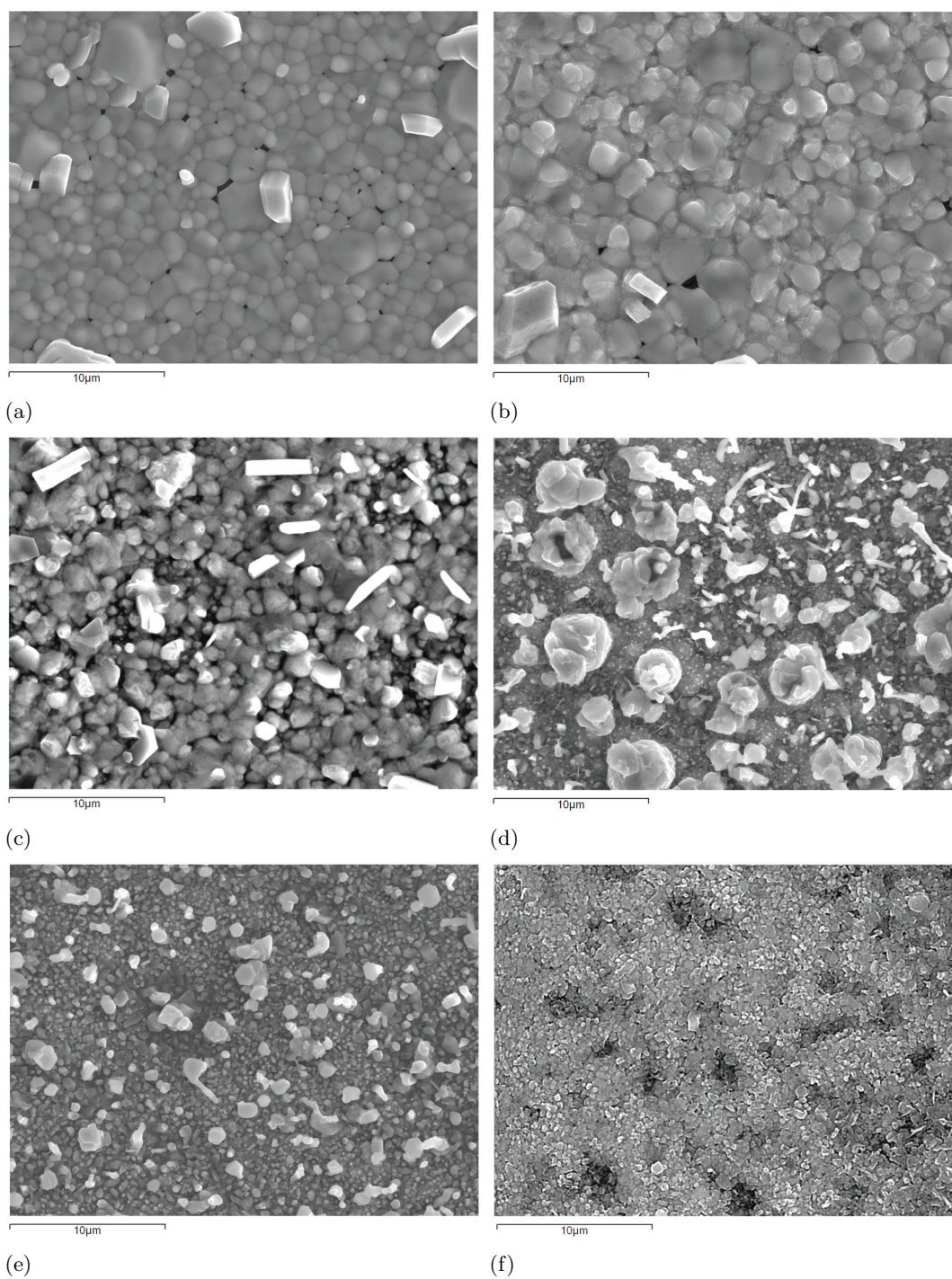


Figura 3.53: Imágenes SEM de la evolución de la morfología superficial de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ de $1.1\mu\text{m}$ de espesor para varios valores de x : a) $x=0.00$, b) $x=0.20$, c) $x=0.30$, d) $x=0.61$, e) $x=0.80$ y f) $x=1.00$.

Las rugosidades aritméticas medias de las láminas delgadas de CIAS representadas en las figuras 3.52(a)-(f) y 3.53(a)-(f) se listan en la tabla 3.17. La rugosidad aumenta con el incremento de la cantidad de Al hasta valores de x alto (superiores a 0.8) donde vuelve a disminuir. Esto se debe a la presencia de estructuras grandes mencionadas anteriormente para valores intermedios de x y a la disminución del tamaño de grano cuando estamos próximos al CAS. Esto hace pensar que cuando nos encontramos con gran cantidad de Al (valores de x altos), la incorporación del Al es mayor, aumentando el peso de la fase de CIAS con mayor x (que produce tamaños de grano menores), es decir hay menos competencia con el In que produciría la formación de CIS o fases de CIAS con bajo x .

Tabla 3.17: Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, $x=\text{Al}/(\text{Al}+\text{In})$ y valor medio de la rugosidad aritmética $\bar{R}_a(\text{nm})$ de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ con secuencia SLG/In/Cu/Al/In depositadas sobre SLG.

$t(\pm 0.1\mu\text{m})$	$\text{Al}/(\text{Al}+\text{In})$	$\bar{R}_a(\text{nm})$
0.6	0.00	50
0.6	0.22	61
0.6	0.33	110
0.6	0.46	113
0.6	0.70	154
0.6	0.90	105
1.1	0.00	110
1.1	0.20	126
1.1	0.30	196
1.1	0.61	262
1.1	0.80	153
1.1	1.00	187-36

Se ha comparado la morfología superficial de las películas de CIAS depositadas sobre SLG con las referencias encontradas en la bibliografía para láminas similares preparadas por diferentes métodos. Se ha observado una evolución similar con la cantidad de Al para muestras coevaporadas [76][34] pero con un tamaño de cristal y de grano mayor en nuestro caso. Se aprecia la formación de estructuras con dimensiones bien diferenciadas a valores altos de x , causadas posiblemente por la incompleta incorporación de Al y la formación de varias fases de CIAS. Existen algunas referencias del estudio morfológico de láminas de CIAS con alto contenido de Al preparadas por técnicas de coevaporación obteniéndose una morfología similar pero con estructuras más grandes en nuestro caso, por debajo de $0.9\mu\text{m}$ para $x > 0.6$, por ejemplo [36][35].

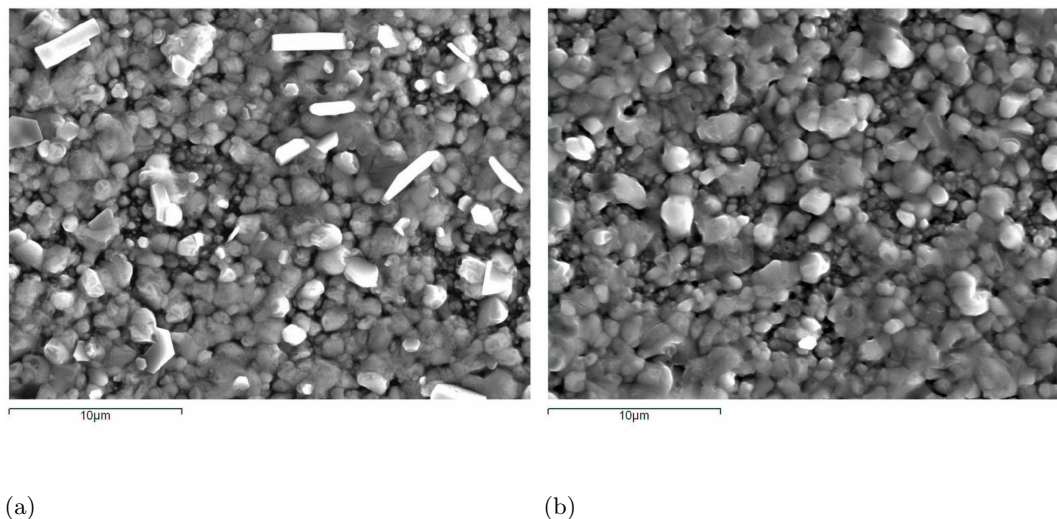
3.4.3.2. Efecto del ataque químico con cianuro potásico KCN

Figura 3.54: Imágenes SEM de películas delgadas de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{Se}_2$ de $1.1\mu\text{m}$ de espesor a) antes y b) después del ataque químico con cianuro potásico.

De igual modo que en las películas delgadas de CuInSe_2 , el crecimiento de las láminas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ ricas en cobre conlleva la presencia de cristales correspondientes a fases de seleniuros de cobre, que deben eliminarse mediante un ataque químico con cianuro potásico KCN. El tratamiento químico se llevó a cabo en las mismas condiciones que para el CIS, observándose la eliminación de los cristales de Cu-Se segregados en la superficie (figuras 3.54(a) y 3.54(b)). El ataque selectivo afecta sólo al exceso de Se y a las fases de Cu-Se dejando intacta la estructura cristalina del cuaternario.

Se ha señalado por otros autores que el tamaño de grano lateral está influenciado por el contenido de Cu de forma similar al CIS y que la preparación de láminas ricas en Cu favorece, como es sabido, la formación de granos de mayor tamaño. Sin embargo, para relaciones $\text{Cu}/(\text{Al}+\text{In}) > 1.4$, se originan granos demasiado grandes que crean una superficie muy rugosa [229].

3.4.3.3. Influencia de los OCT como sustratos

Las imágenes de la figura 3.55(a)-(f) presentan láminas delgadas de $1.1\mu\text{m}$ -CIAS depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto con ITO y AZO para dos valores de x altos. Las imágenes muestran granos relativamente pequeños junto con otras estructuras mayores dispersas por la superficie de la película. Se aprecia como los sustratos de ITO y AZO modifican la morfología

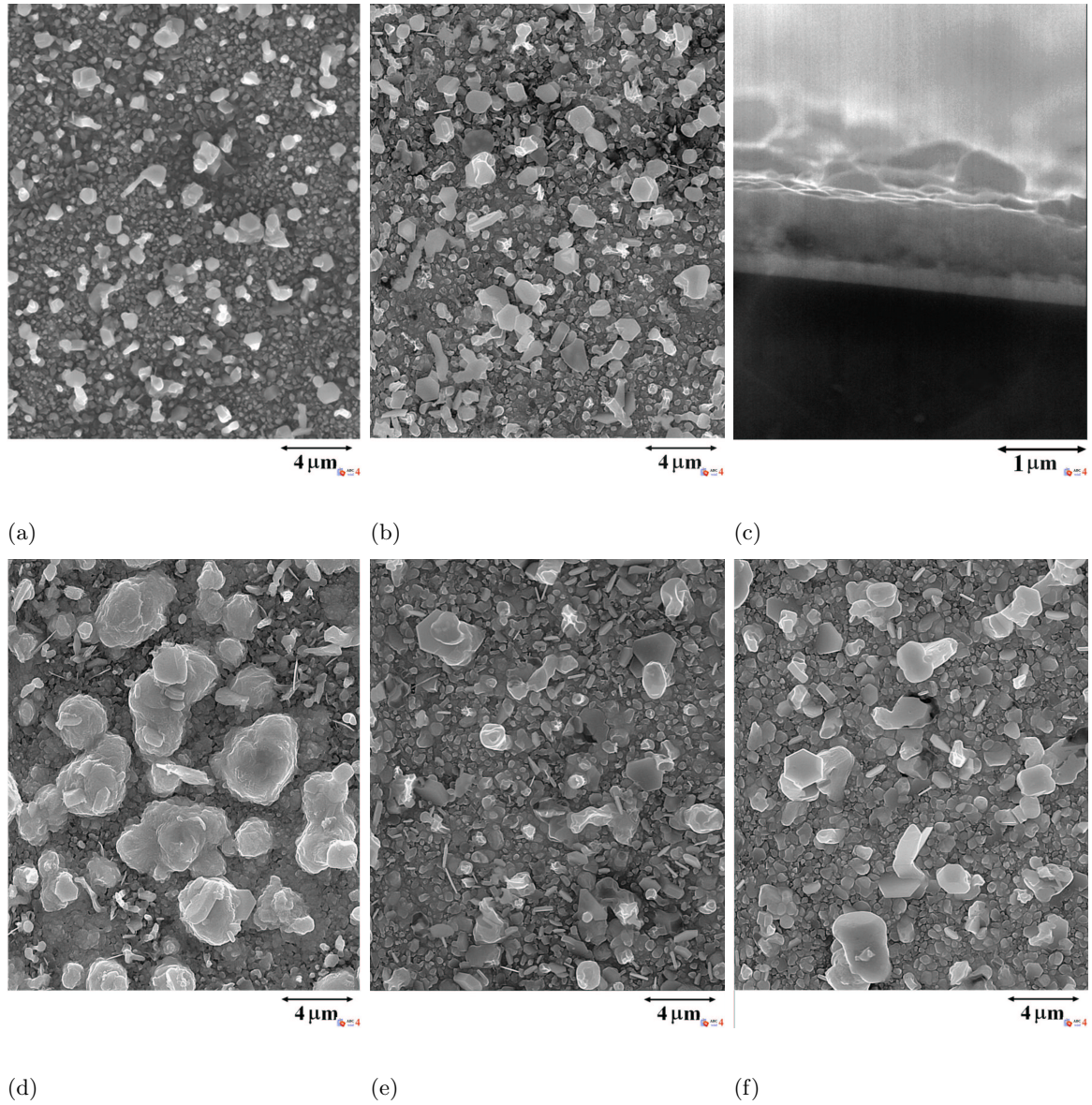


Figura 3.55: Imágenes SEM de capas delgadas de $1.1\mu\text{m-CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ con $x=0.80$ sobre a) SLG desnudo, b) SLG/ITO, c) sección transversal de la muestra anterior, y con $x=0.61$ sobre d) SLG desnudo, e) SLG/ITO y f) SLG/AZO.

superficial favoreciendo la formación de granos más grandes y en el caso de $x=0.61$ disminuyendo la presencia de las estructuras más grandes que se asocian con fases de CIS (o de menor contenido de Al) sin alear. La figura 3.55(c) presenta la imagen de la sección transversal de una láminas de CIAS depositada sobre ITO. Puede observarse una buena adherencia entre el OCT y el absorbente así como granos que ocupan todo el espesor de la muestra, lo que es beneficioso para las propiedades eléctricas. La rugosidad media de las muestras de CIAS más representativas, presentada en la tabla 3.18, aumenta respecto a las películas sobre vidrio desnudo (con la misma proporción de Al) con la presencia de los sustratos de OCT debido principalmente a la formación de granos mayores. Así mismo, el comportamiento morfológico de láminas sobre OCT se asemeja al correspondiente sobre SLG, aumentando la rugosidad media con el incremento de la cantidad de Al hasta un cierto valor de x donde se produce una ligera disminución. Los resultados de la tabla 3.18 confirman el aumento de la rugosidad media con el espesor de las películas y, en general, con la cantidad de Se aportada en la selenización, atribuyéndose a la formación de cristales de Cu-Se que incrementan la rugosidad.

Un resultado similar se obtiene en películas de CIAS con poca cantidad de Al, como en las figuras 3.56(a)-(c), donde se observa el aumento significativo de los conglomerados de granos con la presencia de los OCT, sobre todo en este caso con la capa de ITO. Los sustratos cristalinos como el ITO y el AZO favorecen la formación y cristalización de los compuestos cuaternarios, según se vió también en rayos x.

Se ha observado que el aumento de las capas metálicas precursoras conservando el espesor global, lo que en un principio podría suponer una mejor aleación de las capas metálicas, no representa, en la práctica, una mejora con respecto a la secuencia SLG/In/Cu/Al/In. La tabla 3.18 revela que la rugosidad superficial aumenta considerablemente en las películas de $1.2\mu\text{m}$ con doble secuencia SLG/In/Cu/Al/In respecto de las muestras con secuencia simple, especialmente para valores de x relativamente altos. Además, un análisis de la sección transversal de láminas de CIAS con valores de $x \sim 0.20-0.25$ depositadas sobre sustratos altamente cristalinos como el AZO, muestra que el aumento de las capas precursoras no favorece la estructura cristalina y produce una estructura desordenada (figura 3.57(b)). En las figuras 3.57(a) y 3.57(c), correspondientes a láminas de CIAS con secuencia SLG/In/Cu/Al/In sobre AZO, se observa una estructura cristalina más ordenada y compacta que en el caso anterior, con granos columnares con tamaño igual al espesor.

La morfología de las láminas de CIAS con x bajos obtenida puede haber resultado ser equiparable o ligeramente mejor, con mayor cristalinidad y estructuras columnares con menos fronteras de grano, que la presentada por otros autores con la misma técnica de preparación [246][209]. No obstante, otras técnicas de preparación, como la coevaporación presentan una morfología similar aunque ligeramente más cristalina (por ejemplo, tamaños de grano $<2\mu\text{m}$ para $0.07 < x < 0.35$)

Tabla 3.18: Estructura, secuencia del absorbente, espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, cantidad de Se (mg), $\text{Al}/(\text{Al}+\text{In})$ y valor medio de la rugosidad aritmética $\bar{R}_a(\text{nm})$ de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ depositadas sobre vidrio desnudo y recubierto con ITO y AZO.

Estructura	Secuencia del absorbente	Se (mg)	$t(\pm 0.1\mu\text{m})$	$\text{Al}/(\text{Al}+\text{In})$	$\bar{R}_a(\text{nm})$
SLG/CIAS	In/Cu/Al/In	120	0.6	0.22	61
SLG/ITO/CIAS	In/Cu/Al/In	120	0.6	0.22	137
SLG/AZO/CIAS	In/Cu/Al/In	120	0.6	0.22	166
SLG/CIAS	In/Cu/Al/In	240	0.6	0.70	154
SLG/ITO/CIAS	In/Cu/Al/In	240	0.6	0.70	165
SLG/AZO/CIAS	In/Cu/Al/In	240	0.6	0.70	268
SLG/CIAS	In/Cu/Al/In	240	0.6	0.90	105
SLG/ITO/CIAS	In/Cu/Al/In	240	0.6	0.90	130
SLG/AZO/CIAS	In/Cu/Al/In	240	0.6	0.90	134
SLG/CIAS	In/Cu/Al/In	120	1.1	0.20	126
SLG/ITO/CIAS	In/Cu/Al/In	120	1.1	0.20	201
SLG/AZO/CIAS	In/Cu/Al/In	120	1.1	0.20	235
SLG/CIAS	In/Cu/Al/In	120	1.1	0.61	282
SLG/ITO/CIAS	In/Cu/Al/In	120	1.1	0.61	317
SLG/AZO/CIAS	In/Cu/Al/In	120	1.1	0.61	344
SLG/CIAS	In/Cu/Al/In	240	1.1	0.61	315
SLG/ITO/CIAS	In/Cu/Al/In	240	1.1	0.61	297
SLG/AZO/CIAS	In/Cu/Al/In	240	1.1	0.61	390
SLG/CAS	In/Cu/Al/In	240	1.1	0.80	153
SLG/ITO/CIAS	In/Cu/Al/In	240	1.1	0.80	251
SLG/AZO/CIAS	In/Cu/Al/In	240	1.1	0.80	269
SLG/CIAS	In/Cu/Al/In/In/Cu/Al/In	240	1.2	0.25	158
SLG/ITO/CIAS	In/Cu/Al/In/In/Cu/Al/In	240	1.2	0.25	189
SLG/AZO/CIAS	In/Cu/Al/In/In/Cu/Al/In	240	1.2	0.25	253
SLG/CIAS	In/Cu/Al/In/In/Cu/Al/In	240	1.2	0.77	184
SLG/ITO/CIAS	In/Cu/Al/In/In/Cu/Al/In	240	1.2	0.77	300
SLG/AZO/CIAS	In/Cu/Al/In/In/Cu/Al/In	240	1.2	0.77	360

para valores bajos de x [247].

El efecto de aumentar la cantidad de Al, el número de capas precursoras y el espesor global de la muestra puede verse en la figura 3.58. Aunque se aprecia una muy buena adherencia al sustrato en la figura 3.58(d), la cristalización disminuye considerablemente y desaparece la morfología granular que va en detrimento de las propiedades de la película. Aunque se ha encontrado una dependencia de la morfología con el tipo de sustrato, se puede concluir que la evolución de la morfología superficial de láminas delgadas de CIAS parece ser tan dependiente de factores como el espesor, la composición o el contenido de Al como del tipo de sustrato.

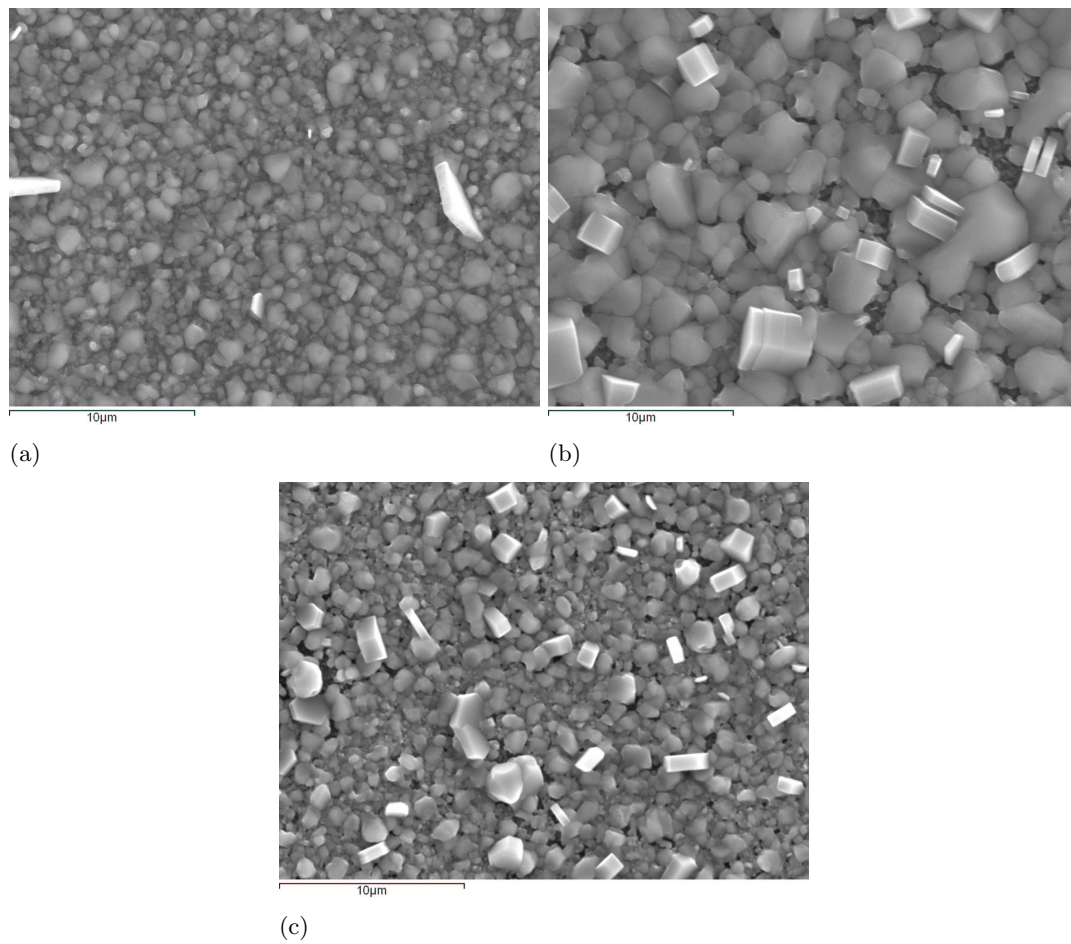


Figura 3.56: Micrografías SEM de capas delgadas de $0.6\mu\text{m-CuIn}_{0.78}\text{Al}_{0.22}\text{Se}_2$ sobre a) SLG desnudo, b) SLG/ITO, c) SLG/AZO.

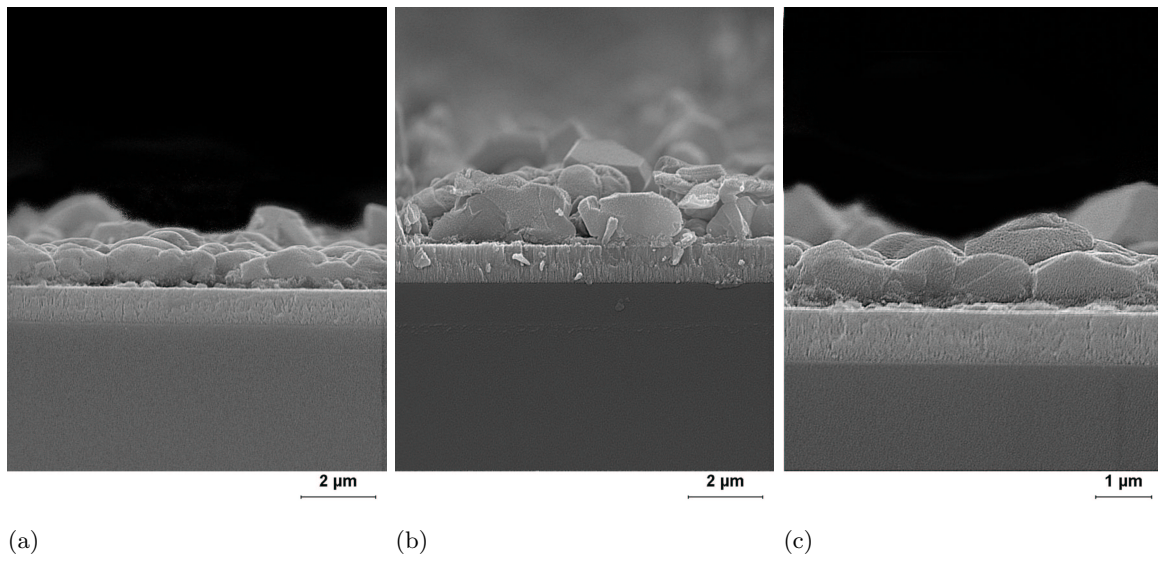


Figura 3.57: Micrografías SEM de la sección transversal de capas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ sobre SLG/AZO de a) 1.1 μm de espesor, secuencia SLG/In/Cu/Al/In y $x=0.20$, b) 1.2 μm de espesor, doble secuencia SLG/In/Cu/Al/In y $x=0.25$ y c) una vista más detallada de la muestra a).

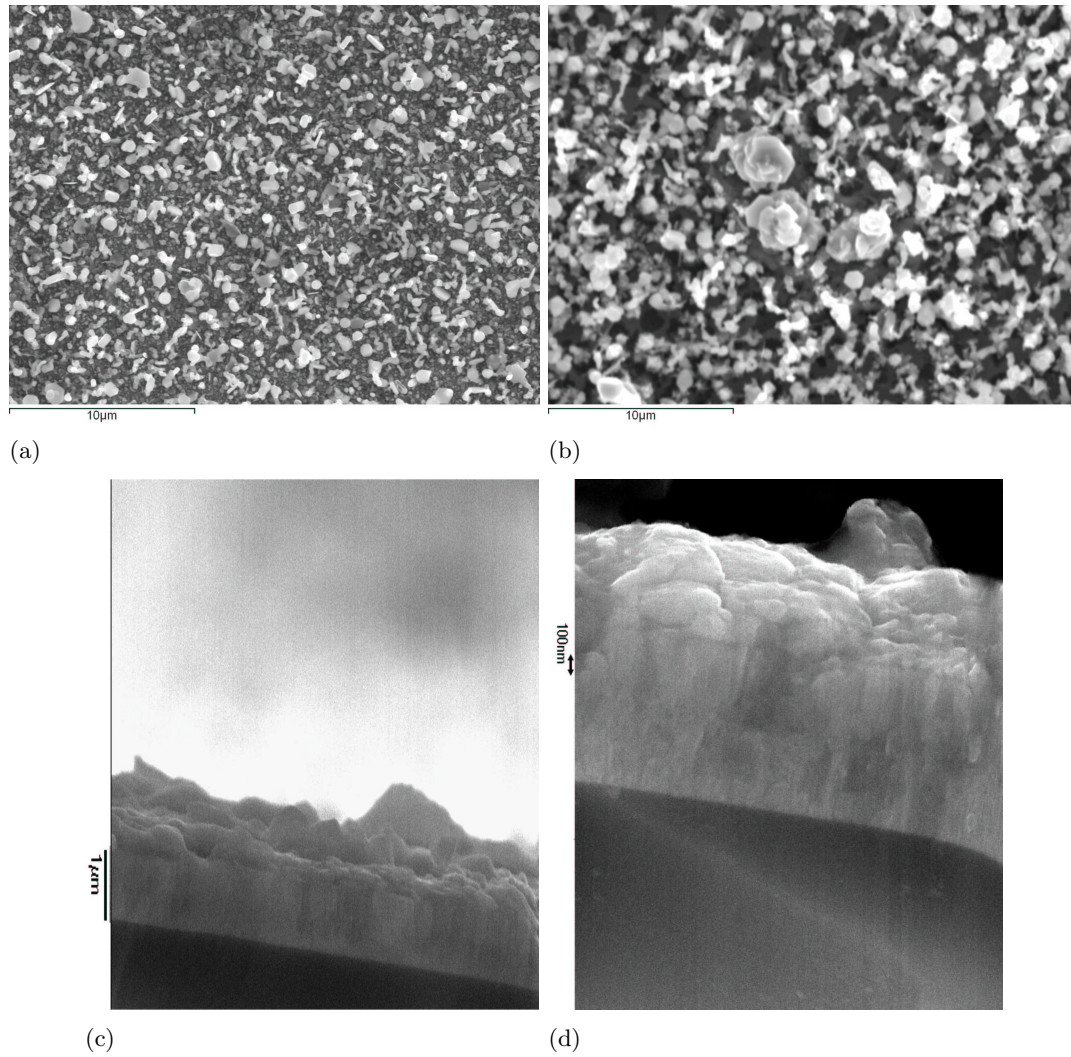


Figura 3.58: Imágenes SEM de películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ sobre SLG/AZO de a) $0.6\mu\text{m}$, b) $1.2\mu\text{m}$ de espesor (con secuencia SLG/In/Cu/Al/In/In/Cu/Al/In) y las secciones transversales de a) y b), respectivamente.

3.5. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LAS LÁMINAS SELENIZADAS

Se han estudiado las propiedades ópticas del compuesto $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$, donde la energía del ancho de banda puede ir desde aproximadamente 1 eV para $x=0$ hasta 2.6 eV para $x=1$. Como ya se comentó, estos materiales se consideran muy adecuados como capa absorbente (o incluso capa ventana) de células solares de heterounión o también de dispositivos tandem, debido entre otras razones a su alto coeficiente de absorción y a la adaptabilidad de su gap con la incorporación de Al. De este modo, es imprescindible caracterizar ópticamente las muestras en la región del visible e infrarrojo cercano por medio de medidas de transmitancia y reflectancia para obtener el coeficiente de absorción y de ahí la energía de gap. Para ello se ha empleado un espectrofotómetro de doble haz entre 350 y 1800 nm.

3.5.1. Propiedades ópticas de películas delgadas de CuInSe_2 (CIS)

En primer lugar, se han estudiado ópticamente las capas de CuInSe_2 . A partir de las medidas de transmitancia y reflectancia en el intervalo de longitudes de onda entre 350 y 1800 nm se ha calculado el coeficiente de absorción α a temperatura ambiente mediante la ecuación 2.12[248]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{[(1-R)^4 + 4T^2R^2]^{1/2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right]$$

3.5.1.1. Influencia de la secuencia de precursores metálicos, espesor y condiciones de selenización en el compuesto CuInSe_2

Vimos en la sección 3.2.1.1 que la secuencia de evaporación de los precursores metálicos tiene cierta influencia en las propiedades estructurales de las capas delgadas de CIS. De igual modo, se han estudiado los efectos de dichas secuencias en el comportamiento óptico de láminas de CIS ricas en cobre (relación $\text{Cu}/\text{In} \sim 1.3\text{-}1.4$) con varias secuencias precursoras.

En la figura 3.59 se presenta los espectros típicos de transmisión T y reflexión R de una lámina delgada de $1.1\mu\text{m}$ -CIS/SLG selenizada a 450°C antes y después del tratamiento químico con KCN. Se ha obtenido una transmisión entorno al 15 %. Al efectuar el ataque químico las transmisiones aumentan superando el 25 %. Se alcanzan transmisiones próximas al 40 % para películas más delgadas superando ese valor después del tratamiento químico.

El coeficiente de absorción α se calcula por medio de la ecuación 2.12 a partir de los datos de transmitancia y reflectancia. Se han obtenido valores de α por encima de 10^5cm^{-1} para energías mayores que la energía de gap. Es bien sabido que el CuInSe_2 es un semiconductor de

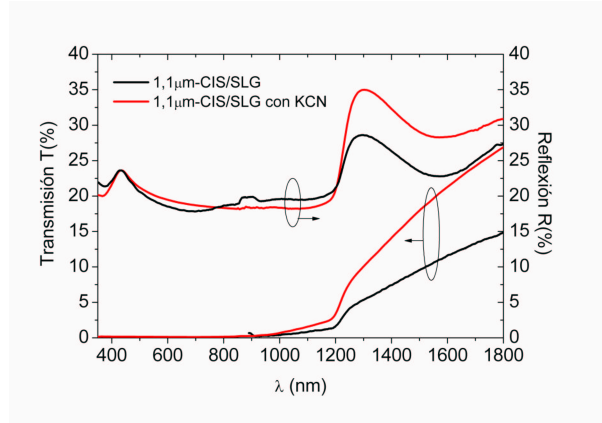


Figura 3.59: Espectro de transmisión y reflexión antes y después del ataque con KCN para una lámina de CIS selenizada a 450°C de $1.1\mu\text{m}$ de espesor.

gap directo, por lo que la variación del coeficiente de absorción α cerca del borde de absorción principal se espera que siga la relación 2.10[156]:

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2}$$

donde A es un parámetro que depende de la naturaleza de la transición, la masa efectiva y el índice de refracción[52] y E_g es la energía del gap. Esta relación indica que el borde fundamental de absorción se debe a transiciones directas permitidas entre bandas parabólicas. La representación de $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$ determina la anchura de la banda prohibida E_g de transiciones permitidas a partir de la intersección con el eje de abscisas de la parte lineal de la curva.

Las muestras de CIS con secuencia SLG/In/Cu presentan una mayor absorción por debajo del borde fundamental de absorción (absorción residual) que las láminas con secuencia SLG/In/Cu/In de $1.1\mu\text{m}$ y misma composición como se observa en la figura 3.60(a). Esto puede estar relacionado con colas de banda que involucran defectos en la estructura cristalina y fases binarias. Después del ataque con cianuro potásico (KCN), se observa una disminución mayor del coeficiente de absorción residual para $E < E_g$ en películas de CIS con configuración SLG/In/Cu/In con respecto a las que terminan en Cu. Esto sugiere que la absorción residual para muestras de CIS con secuencia In/Cu puede estar más influenciada por defectos intrínsecos y los óxidos de In (In_2O_3) que por las fases binarias de Cu-Se. Por otro lado, aumentar el número de capas mejora ligeramente las propiedades ópticas disminuyendo la absorción de las colas de banda y

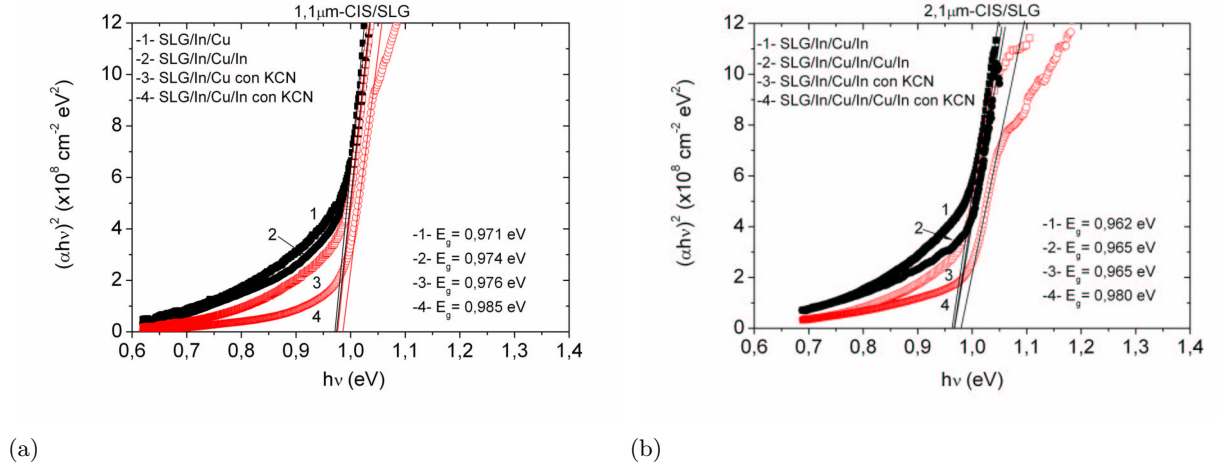


Figura 3.60: Representación de $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón incidente para láminas de CIS/SLG selenizadas con 120 mg de Se de a) 1.1 μm y b) 2.1 μm con varias secuencias precursoras antes y después del ataque químico con KCN

aumentando la energía de gap (figura 3.60(b)). No obstante, otras propiedades no experimentan cambios significativos o incluso empeoran. Los modificaciones que se observan no son especialmente relevantes mientras se tenga una capa superficial de In.

Las figuras 3.61(a) y 3.61(b) muestran la energía de la banda prohibida en función de la cantidad de Se introducido en la selenización para láminas de CIS con diferentes secuencias de precursores metálicos antes y después del tratamiento con KCN. Antes del ataque químico se obtuvieron valores entre 0.90 y 0.97 eV para la energía del gap, mientras que los valores se han homogeneizado después del tratamiento con KCN resultando entre 0.95 y 0.99 eV. La energía del gap está dominada por numerosos factores, como la rugosidad superficial, los defectos intrínsecos o estructurales y las fases binarias como las de CuSe principalmente. Ha sido publicado anteriormente [1] que la no estequiometría de las muestras ($\text{Cu/In} \geq 1$) conduce a una presencia relevante de fases Cu-Se que producen un estrechamiento del gap óptico. Por tanto, el ataque con KCN disminuye la relación Cu/In e incrementa la anchura de la banda prohibida como puede verse en la figura 3.61(b). Los resultados obtenidos están en buen acuerdo con los datos publicados por otros autores para muestras ricas en cobre [249][250]. Así mismo, se puede apreciar una tendencia hacia un valor que optimiza la energía de gap (entre 120 y 150 mg de Se) tanto en muestras sin y con ataque de KCN. Además, la energía de gap disminuye ligeramente cuando aumenta el espesor en la mayoría de los casos y la secuencia SLG/In/Cu/In resulta ser óptima para láminas de 1.1 μm . En las películas más gruesas, la secuencia con más capas metálicas presenta mayor gap, excepto para el valor óptimo donde los datos se igualan. Los resultados anteriores sugieren

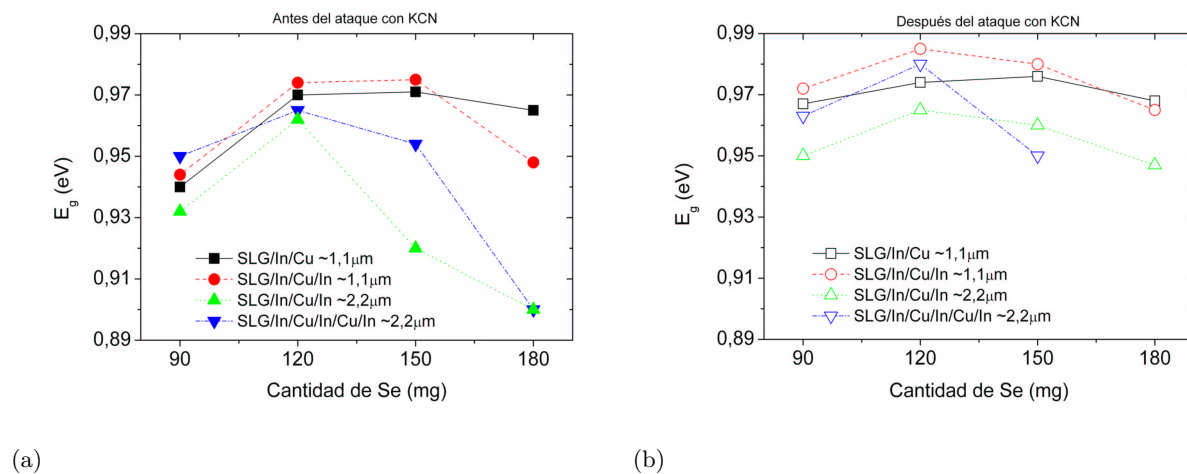


Figura 3.61: Anchura de la banda prohibida E_g (eV) en función de la cantidad de Se (mg) para muestras de CIS con varios espesores y secuencias precursoras metálicas a) antes y b) después del ataque químico con KCN.

que existe una cierta cantidad de Se para la cual los defectos y fases binarias se minimizan y se igualan prácticamente con independencia de la secuencia siempre que se tenga una capa de In superior.

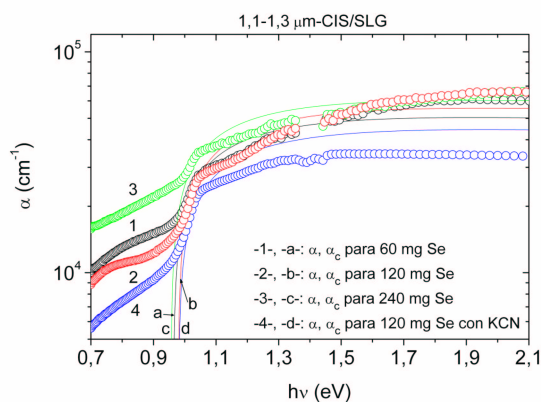


Figura 3.62: Coeficiente de absorción $\alpha(\text{cm}^{-1})$ en función de la energía del fotón incidente para muestras de CIS/SLG entre 1.1-1.3 μm de espesor selenizadas con varias cantidades de Se.

Un vez determinada la secuencia SLG/In/Cu/In como la más adecuada para los espesores de CIS utilizados, se analiza más en profundidad la optimización de la cantidad de Se que hay que suministrar al selenizar en función del espesor de las láminas de CIS. El coeficiente de absorción para una muestra de 1.1 μm -CIS selenizada con varias cantidades de Se se representa

en la figura 3.62. La muestra selenizada con 120 mg de Se revela una menor absorción para $E < E_g$, lo que sugiere una menor influencia de defectos intrínsecos o fases de Cu-Se. En conjunto, nuestras películas delgadas de CIS presentan una menor absorción residual para cantidades de Se inferiores a 180 mg. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en la caracterización estructural. Además, un exceso de cantidad de Se en la caja de grafito durante el calentamiento térmico o selenización parece ser más perjudicial para las propiedades ópticas de las películas de CIS que un ligero defecto, ya que el exceso de Se incrementa la absorción residual más que el defecto del mismo. Después de hacer un ataque químico con KCN para eliminar las fases de Cu-Se y el exceso de Se elemental, la contribución residual al coeficiente de absorción disminuye para todas las muestras, siendo más pronunciada para aquellas selenizadas en el rango óptimo de cantidades de Se.

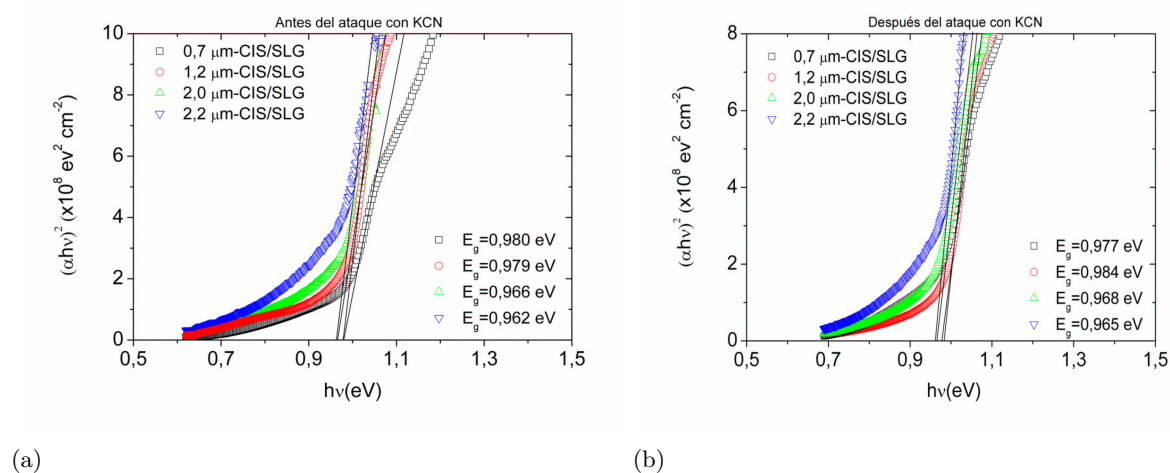


Figura 3.63: Representación de $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón incidente para láminas de CIS/SLG selenizadas con la cantidad óptima de Se a 450°C con varios espesores a) antes y b) después del tratamiento químico con KCN.

Las figuras 3.63(a) y 3.63(b) presentan las curvas $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón incidente para láminas de CIS/SLG con varios espesores antes y después del tratamiento químico con KCN, junto con el valor del gap obtenido por medio del ajuste de la parte lineal. Se observa como, en general, al aumentar el espesor la energía del gap disminuye y la absorción residual por debajo del borde fundamental de absorción aumenta.

La dependencia del ancho de banda prohibida con el espesor se muestra en detalle en la figura 3.64. La energía del gap parece disminuir con el aumento del espesor de la muestra. Se ha sugerido que esto se debe a un aumento en el número de defectos, por ejemplo estados interfaciales originados en las fronteras de grano, que producen una disminución en la energía de

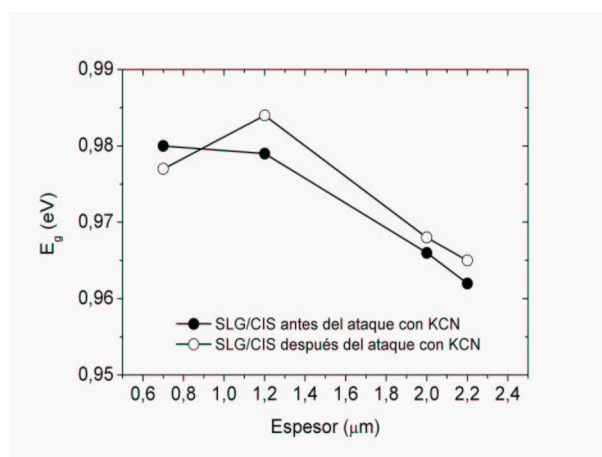


Figura 3.64: Energía del gap en función del espesor de las películas de CIS selenizadas con 120 mg de Se a 450°C

gap medida conforme aumenta el espesor [134]. De igual modo, se ha comprobado la dependencia del gap con el ataque químico aumentando después del tratamiento con KCN.

Finalmente, se estudia brevemente otro parámetro del proceso de selenización como es la temperatura de calentamiento de las capas precursoras metálicas en vista a la formación del CIS. Aunque se han realizado numerosos estudios sobre la temperatura de formación y cristalización del CIS, se quiere dar aquí una pequeña comprobación para nuestro caso particular. En principio, la temperatura a la que se pueden calentar los precursores está limitada por el tipo de substrato. El más utilizado y que se emplea en dispositivos comerciales es el que usamos en este trabajo, el vidrio soda cálcico, que a temperaturas superiores a 500-550°C pierde su rigidez y se reblandece. En la figura 3.65 se representa la evolución de la energía de gap con la cantidad de Se para varias temperaturas de selenización. Se han obtenido valores mayores del gap para muestras delgadas de CIS selenizadas a temperaturas de 450°C. Sin embargo, a medida que se aumenta el espesor ($\geq 1\mu\text{m}$), las diferencias se vuelven menores con la temperatura.

Se puede concluir que existe una relación entre las propiedades estructurales y ópticas con respecto a la cantidad de Se que optimiza las propiedades de películas delgadas de CIS. Estos resultados se apoyan en estudios teóricos sobre la cantidad de Se que debe suministrarse en procesos secuenciales con selenización [251] reduciéndose considerablemente la cantidad de Se habitualmente proporcionada por otros autores en procesos análogos [222][137][162].

3.5.1.2. Efectos de los substratos conductores transparentes en láminas de CuInSe_2

Una vez establecida la secuencia y la cantidad de Se adecuada, se investigan los efectos que producen capas delgadas de óxidos conductores transparentes, ITO y AZO, en el comportamien-

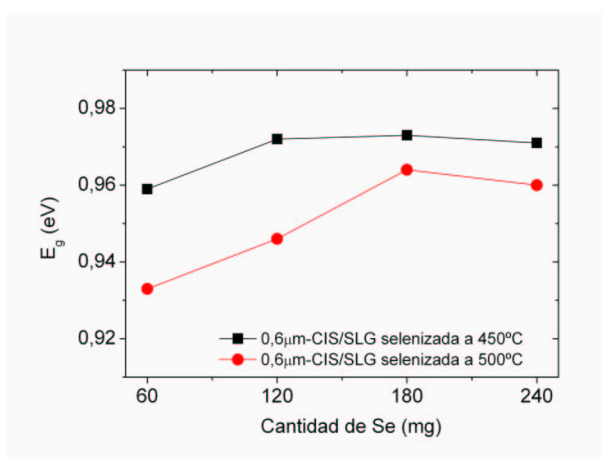
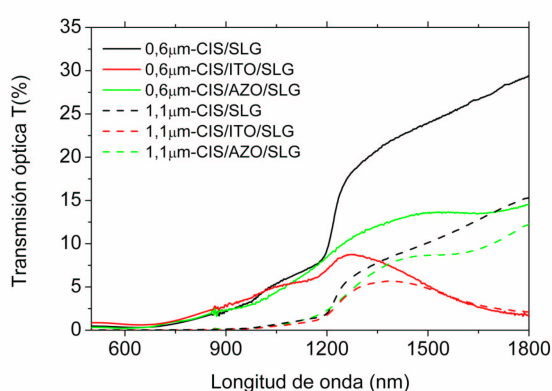
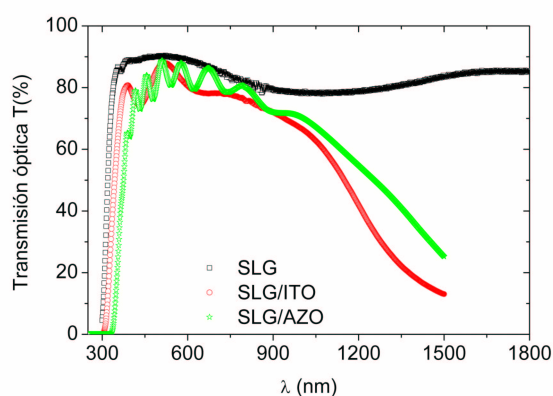


Figura 3.65: Energía del gap en función de la cantidad de Se para diferentes temperaturas de selenización de láminas de CIS

to óptico de láminas de CuInSe_2 .



(a)



(b)

Figura 3.66: Transmisión óptica T (%) vs longitud de onda del fotón incidente para películas delgadas de CuInSe_2 depositadas con dos espesores a) y para los sustratos correspondientes b).

Las curvas de transmisión T para muestras depositadas en vidrio con y sin OCT, y de capas sólo de vidrio, SLG/ITO y SLG/AZO son representadas en las figuras 3.66(a) y 3.66(b), respectivamente. La transmisión disminuye con el aumento del espesor y con la presencia de los sustratos recubiertos con ITO y AZO. La transmisión óptica comienza a subir a partir de 1200-1300 nm, lo que supone una energía de gap en el rango 0.96-1.00 eV aproximadamente para

las capas de CIS absorbentes, alcanzando valores entorno al 25-30 % en el infrarojo cercano para las láminas más delgadas sobre vidrio. Así mismo, las muestras de CIS sobre AZO resultan ser más transparentes en dicha región que las de ITO, con T entre 14 % y 8 % para las muestras de 0.6 μm de espesor, respectivamente. Se han obtenido transmisiones superiores al 80 % para las capas de vidrio, ITO y AZO, donde el gap del AZO es menor que el del ITO y el SLG, respectivamente. Los resultados obtenidos son similares a los encontrados en la bibliografía para el CIS sobre ITO [183]. Como cabría esperar, se aprecia la influencia en la transmisión de las capas de OCT bajo los absorbentes a longitudes de onda mayores que modifican el comportamiento óptico.

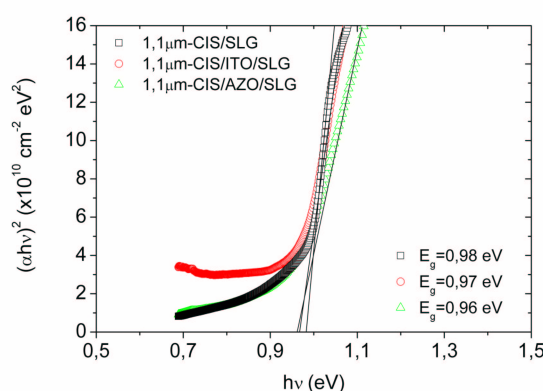


Figura 3.67: $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para muestras de 1.1 μm -CuInSe₂ sobre substratos de vidrio con y sin OCT.

Para completar el apartado, se representa en la figura 3.67 las curvas características $(\alpha h\nu)^2$ para muestras de CIS de 1.1 μm aproximadamente sobre SLG y SLG/OCT, donde se determina la energía de gap por medio de la intersección de la recta que resulta del ajuste de la parte lineal. Notar que en este caso de láminas de mayor espesor, las muestras sobre ITO presentan una mayor absorción residual por debajo de 0.9 eV (1377nm) debido a la absorción por electrones libres en la lámina de ITO que tiene una conductividad superior a la de AZO.

3.5.2. Propiedades ópticas de películas delgadas de CuAlSe₂ (CAS)

Una parte importante del estudio del sistema CuAlSe₂ es la caracterización óptica, pues la presencia de un borde de absorción nos indicará si se ha formado el compuesto ternario, o si por el contrario tenemos compuestos intermetálicos solos o con fases binarias, principalmente de Cu-Se. La formación del CAS no es trivial y depende de numerosos factores. En esta sección se han analizado varios parámetros críticos en la formación y cristalización de láminas delgadas de CAS

como la cantidad de Se en el proceso de selenización de las capas metálicas precursoras, el espesor de las láminas y el tipo de sustrato sobre el que se depositan los precursores. Para ello se han realizado medidas de transmitancia en el rango 350-1800 nm y se ha calculado el coeficiente de absorción a partir de las medidas de transmitancia y reflectancia de capas metálicas precursoras selenizadas a 500°C.

3.5.2.1. Influencia del espesor y las condiciones de selenización

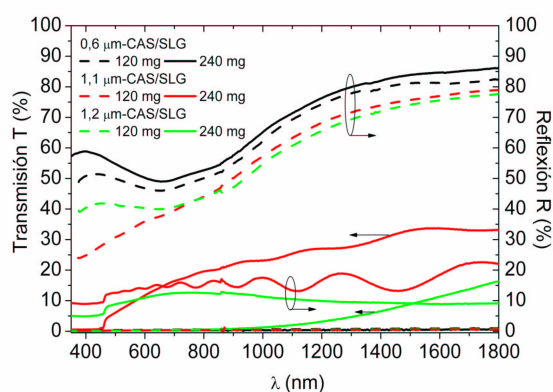


Figura 3.68: Curvas de transmisión y reflexión $T, R(\%)$ para capas metálicas precursoras depositadas sobre SLG selenizadas con varias cantidades de Se a 500°C para obtener películas delgadas de CuAlSe_2 con varios espesores.

Se ha representado en la figura 3.68 las curvas de transmisión y reflexión $T, R(\%)$ de capas metálicas precursoras selenizadas con varias cantidades de Se a 500°C a fin de obtener películas delgadas de CAS con varios espesores. Como ya se observó en las medidas estructurales, la mayoría de las muestras presentan una elevada reflexión y muy baja transmisión debido a su carácter altamente metálico. Solamente las películas superiores a $1\mu\text{m}$ de espesor selenizadas con 240 mg de Se presentan altas transmisiones, cercanas al 35 %. Esto es indicativo de la formación y cristalización del compuesto ternario CuAlSe_2 en lugar de tener intermetálicos o Cu-Se.

La figura 3.69 presenta las curvas $(\alpha h\nu)^2$ para capas metálicas precursoras con secuencia SLG/Al/Cu/Al o SLG/Al/Cu/Al/Al/Cu/Al (correspondiente a $1.2\mu\text{m}$ -CAS/SLG) selenizadas con dos cantidades de Se para obtener películas delgadas de CAS con varios espesores. La figura concentra la variación de varios parámetros tanto del proceso de depósito como el de selenización. La ausencia de un borde de absorción claro junto con los datos conocidos de XRD de las películas de $0.6\mu\text{m}$ - CuAlSe_2 depositadas sobre vidrio muestran que no se ha formado el compuesto ternario independientemente de la cantidad de Se suministrada y que permanecen fases intermetálicas Cu-Al muy absorbentes (muy poco transparentes) con algunas trazas de fases binarias de Cu-

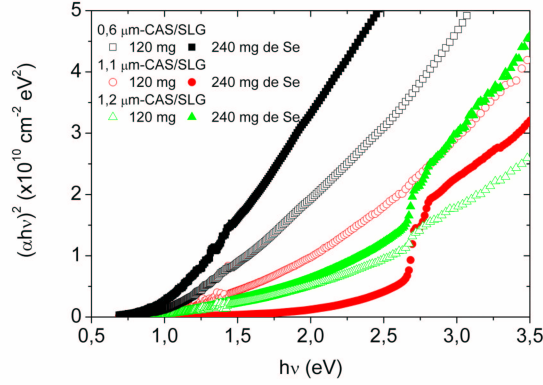


Figura 3.69: $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para capas metálicas precursoras depositadas sobre SLG selenizadas con varias cantidades de Se para obtener películas delgadas de CuAlSe_2 con varios espesores.

Se. Se espera una energía de gap para el CAS entorno a ~ 2.6 eV mientras que la del CuSe está establecida alrededor de 2.2 eV, por lo que quedan resueltas inequívocamente.

Solamente las muestras con espesores superiores a $1\mu\text{m}$ muestran un borde de absorción relevante dependiendo fuertemente de la cantidad de Se suministrada durante la selenización. En concreto, es la cantidad de Se mayor (240 mg) la que promueve la formación y cristalización del compuesto ternario CAS sobre SLG. Se han obtenido valores de la energía de gap entre 2.52 y 2.63 eV, siendo menores para las muestras con doble secuencia Al/Cu/Al. Notar que al disminuir el espesor de las capas metálicas precursoras también se favorece la formación del compuesto ternario pero aumenta considerablemente la absorción residual asociada a defectos estructurales y a fases binarias.

3.5.2.2. Efecto de los OCT como substratos

La figura 3.70 muestra la transmisión óptica $T(\%)$ de varias láminas de CAS. Se observa que la transmisión crece a medida que la formación y cristalización de las películas de CuAlSe_2 aumenta. Se aprecia además como la transmisión de las muestras de SLG/AZO/CAS disminuye con el incremento de las fases de Cu-Se asociadas a una mayor cantidad de Se suministrada en la selenización como se vió en la figura 3.18. Al igual que para el CIS, las muestras depositadas en ITO presentan una menor transmisión a altas longitudes de onda. La formación de películas de CAS semitransparentes es posible sobre diferentes espesores de lámina y sobre varios substratos dependiendo principalmente del espesor de los precursores metálicos y la cantidad de Se suministrada en la selenización.

El ancho de la banda prohibida de las muestras de CAS con diferentes espesores y substratos

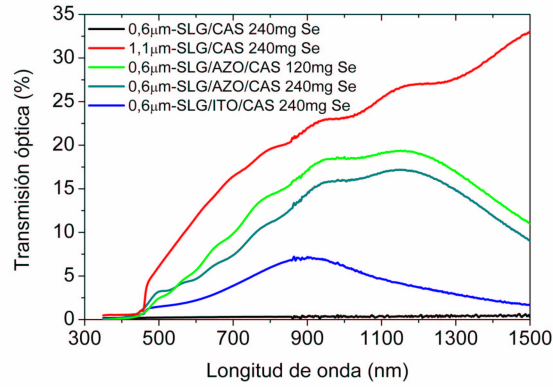


Figura 3.70: Transmisión $T(\%)$ en función de la longitud de onda (nm) para capas metálicas precursoras de diferente espesor, depositadas en varios sustratos y selenizadas con dos cantidades de Se.

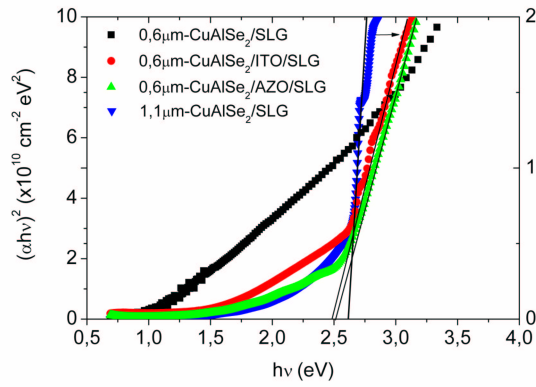


Figura 3.71: $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para muestras de CuAlSe_2 con secuencia precursora Al/Cu/Al y espesores $0,6\mu\text{m}$ y $1,1\mu\text{m}$ obtenidas sobre sustratos de vidrio con y sin OCT.

se ha calculado a partir de las curvas $(\alpha h\nu)^2$ y se representa en la figura 3.71. Se ha medido un gap por debajo de 2.64 eV dependiendo de los espesores y sustratos probados, siendo menor para las películas más delgadas y la doble secuencia. Estos resultados son comparables a los publicados por otros autores [59][252][58] para láminas del mismo espesor sobre vidrio. La absorción residual es menor para las muestras más gruesas. En estas, las películas sobre OCT presentan igual o más absorción por debajo del gap que las depositadas sobre vidrio, lo que conduce a pensar que hay más intermetálicos y seleniuros de Cu. Sin embargo, en las láminas más delgadas depositadas sobre OCT, la formación del compuesto ternario CAS ocurre en un amplio rango de cantidades de Se (tanto en 120 mg como en 240 mg). No se han encontrado referencias en la bibliografía de películas delgadas de CAS depositadas sobre OCT.

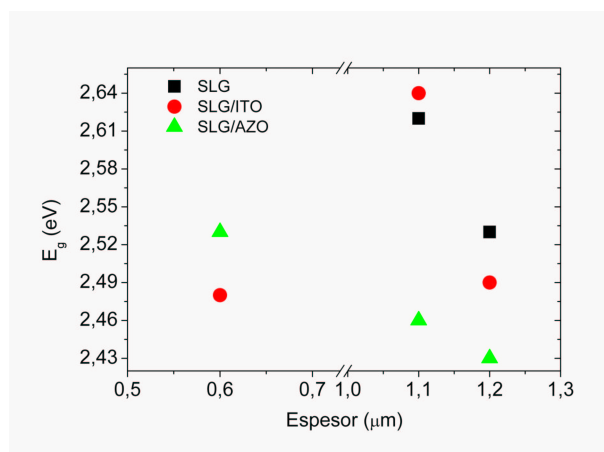


Figura 3.72: Energía de gap en función del espesor de muestras de CuAlSe_2 obtenidas sobre SLG con y sin OCT selenizadas con la cantidad adecuada de Se.

Se ha representado la energía de gap en función del espesor de láminas de CAS depositadas sobre SLG con y sin OCT selenizadas con la cantidad adecuada de Se que promueve la formación y cristalización del compuesto ternario (figura 3.72). En general se observa que el gap disminuye al aumentar el espesor, de forma análoga al CIS. Generalmente, las muestras sobre AZO presentan menor gap que el resto.

Se puede concluir que un cierto espesor en conjunto $\geq 1.1\mu\text{m}$ es requerido para conseguir la formación y cristalización del compuesto ternario CuAlSe_2 sobre SLG con con alta proporción de Se independientemente del espesor de las capas metálicas individuales. En general, los sustratos de vidrio recubiertos con capas de OCT (ITO y AZO) favorecen una mayor formación del compuesto ternario y, en caso de las láminas más delgadas, en un amplio rango de cantidades de Se.

3.5.3. Propiedades ópticas de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ (CIAS)

Una vez visto el comportamiento óptico de los dos compuestos ternarios extremos, CuInSe_2 y CuAlSe_2 , se van a estudiar las propiedades ópticas del cuaternario $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ en función del valor de x , el espesor o el tipo de substrato en el que se deposita la película delgada.

3.5.3.1. Evolución con la cantidad de Al, el espesor y las condiciones de selenización.

Las curvas de transmisión óptica $T(\%)$ de películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ de varios espesores en función de la incorporación de Al indican que la transmisión disminuye con el espesor y muestran un comportamiento semitransparente en láminas con alto contenido de Al (figuras 3.73(a) y 3.73(b)). Se observa como el borde de absorción se desplaza a menores longitudes de onda conforme se incrementa el valor de x .

Notar que la transmisión se divide en dos grupos bien diferenciados con el CIS en un comportamiento intermedio. En el caso de las láminas más delgadas, a bajas proporciones de Al ($x < 0.5$), la transmisión se sitúa por debajo del 20 % en la región del infrarojo. Por el contrario, a cantidades superiores de Al, T aumenta hasta valores entre 30-35 %. Al incrementar el espesor de las capas delgadas de CIAS, el comportamiento es similar pero con valores inferiores de T y con una mayor diferencia según la cantidad de Al, dando lugar a que la muestra con $x=1.00$ alcance el 33 % de transmisión y la de $x=0.8$ un 15 %.

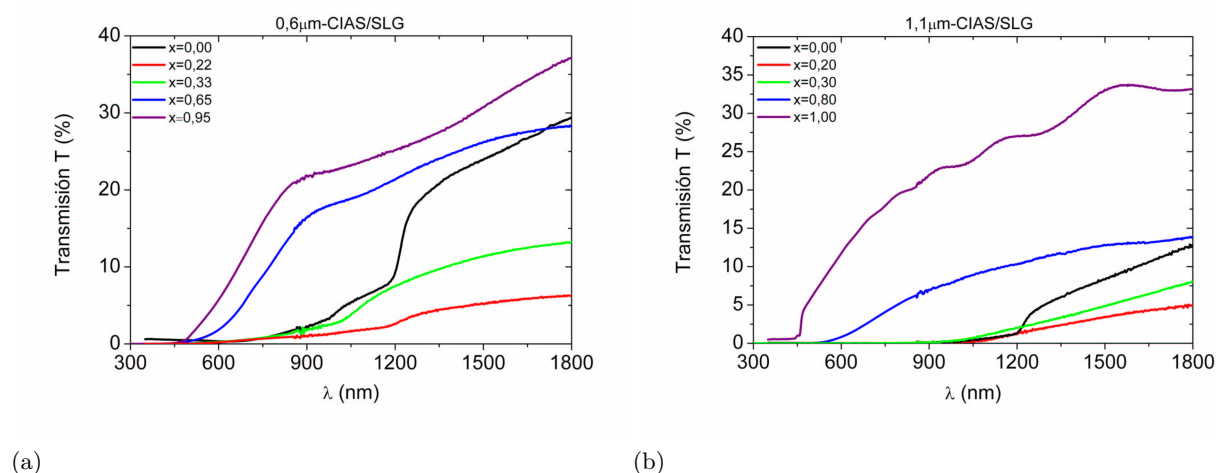


Figura 3.73: Curvas de transmisión $T(\%)$ en función de la cantidad de Al ($x=\text{Al}/(\text{Al}+\text{In})$) para láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ de espesor a) $0.6\mu\text{m}$ y b) $1.1\mu\text{m}$.

Se han obtenido absorciones cercanas a 10^5cm^{-1} para energías superiores a la del gap. Se

observa que dicha absorción aumenta cuando el borde de absorción fundamental se desplaza a mayores energías conforme se aumenta la cantidad de Al en la película. Este hecho implica que en el cálculo de la energía de la banda prohibida a partir de la extrapolación de la parte lineal de la curva $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, se tendrá que ajustar en diferentes rangos según el valor de x (figuras 3.74(a) y 3.74(b)).

El ajuste de la región lineal se ha llevado a cabo en dos escalas diferentes, según la cantidad de Al. En general, la absorción a $E < E_g$ parece disminuir con la reducción del espesor de las películas de CIAS lo que puede ser atribuido a menores defectos estructurales debido a una mejor interdifusión entre las capas metálicas y una mayor incorporación de Se. Es decir, al disminuir el espesor la distancia que tienen que recorrer los materiales es menor favoreciendo la aleación entre ellos. El gap de las muestras con alto contenido de Al está influenciado por las fases de CIAS con diferente incorporación de Al comentadas en las propiedades estructurales así como por otras fases binarias como Cu-Se u óxidos, como se discutirá en sucesivas secciones. De esta forma, resulta complicado determinar el peso de cada fase en la energía de gap. La energía de gap para láminas de CIAS sobre vidrio ha oscilado entre 0.98 y 2.63 eV de acuerdo con el contenido de Al ($0 \leq x \leq 1$) y el espesor de las capas (figura 3.75).

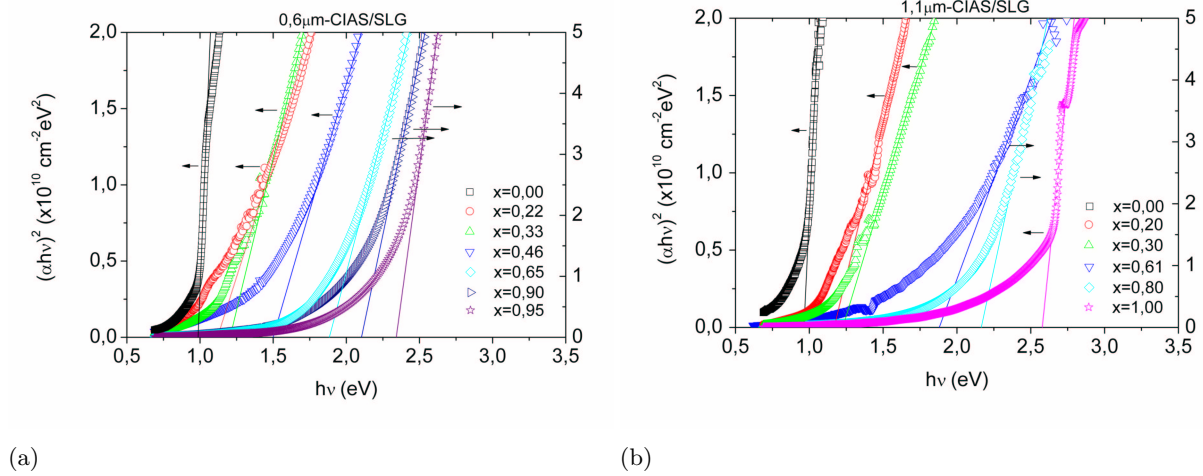


Figura 3.74: $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ en función de la cantidad de Al ($x = \text{Al}/(\text{Al} + \text{In})$) para láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2/\text{SLG}$ con espesor a) $0.6 \mu\text{m}$ y b) $1.1 \mu\text{m}$.

La variación en la energía de la banda prohibida con el aumento de la cantidad de Al resulta ser no lineal, apartándose de la ley de Vegard como muestra la figura 3.75 y esta dependencia con la composición puede ser ajustada mediante la relación[253][170]:

$$E_g(x) = (1 - x)E_g(A) + xE_g(B) - bx(1 - x) \quad (3.3)$$

donde $E_g(A)$ es la energía de gap del CuInSe_2 , $E_g(B)$ es la energía de gap del CuAlSe_2 y b es parámetro de inclinación óptico (bowing parameter) que indica la desviación con respecto a la linealidad o ley de Vegard. Los parámetros de inclinación obtenidos para las muestras de CIAS/SLG de $0.6\mu\text{m}$ y $1.1\mu\text{m}$ de espesor han sido de 0.54 y 0.60, respectivamente. Los resultados obtenidos se ajustan bien al valor teórico [253] y son comparables al rango de datos publicados anteriormente para la dependencia no lineal de E_g de películas de CIAS con el aumento de x [76][36][170] desde valores de $b=0.51$ publicado por Gebicki *et al* [254] hasta el valor $b=0.62$ de Halgand [209]. El aumento del parámetro de inclinación puede estar asociado a una mayor cantidad de defectos.

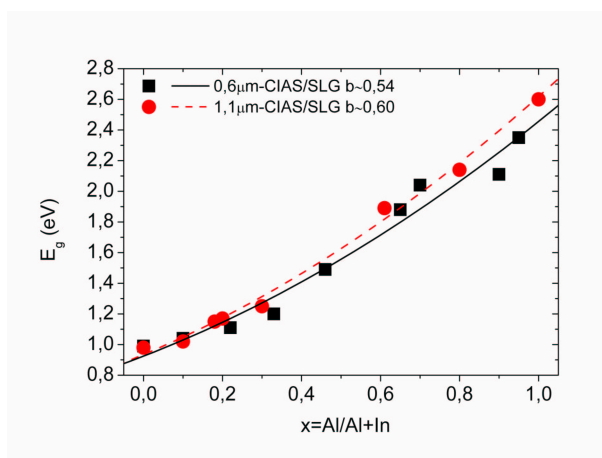


Figura 3.75: Evolución de la energía de gap E_g de muestras de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ de varios espesores con la cantidad de Al. La línea es un ajuste a los datos de la ecuación 3.3.

En la figura 3.75 puede apreciarse como existen dos comportamientos en función de la cantidad de Al. A bajas proporciones de Al, la curva del parámetro de inclinación es similar en ambos espesores alejándose notablemente a partir de valores de x por encima de 0.5-0.6.

El conjunto de datos ópticos junto con los estructurales ya mencionados, hacen pensar que existe una gran competencia entre el In y el Al para formar los binarios precursores. Los caminos de formación del cuaternario $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ son limitados y existe cierto acuerdo entre los más plausibles. Se asume que la reacción ocurre directamente a través de $\text{Cu}_2\text{Se} + (\text{In}, \text{Al})_2\text{Se}_3 \rightarrow 2\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$, o bien por medio de la interdifusión de CuInSe_2 y $\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$ [230][192]. Esto supone una gran diferencia con el sistema Cu-In-Ga-Se donde solo se han encontrado reacciones entre seleniuros binarios para dar calcopiritas ternarias CuInSe_2 y CuGaSe_2 [255]. De este modo, debido a que el CuInSe_2 se forma a temperaturas relativamente menores que el Al_2Se_3 (475°C), el $(\text{In}, \text{Al})_2\text{Se}_3$ (alrededor de 425°C) y que el CIAS ($480\text{-}490^\circ\text{C}$), cuando hay relaciones

bajas de Al/In se forma CIS y CIAS con una incorporación de Al distinta de la esperada (o una distribución de Al no homogénea) y pueden quedar intermetálicos y seleniuros de Cu sin reaccionar que producen una disminución en la transmisión óptica como ha podido comprobarse en la figura 3.73(b)[230]. Sin embargo, al aumentar considerablemente la cantidad de Al y al estar en una atmósfera muy rica en Se, la incorporación del Al al compuesto $(\text{In,Al})_2\text{Se}_3$ (básico para la formación del CIAS) aumenta considerablemente. Por la separación de fases de CIAS con diferentes cantidades de Al puede deducirse que la incorporación de Al al compuesto $(\text{In,Al})_2\text{Se}_3$ no es completa produciéndose varias estequiometrías, $(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{Se}_3$. Algunos autores consideran que el retraso en la formación del Al_2Se_3 con respecto a los seleniuros de In y Cu (resulta en fases separadas concernientes a la cantidad de Al. Es decir la formación del compuesto cuaternario $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$ con una distribución homogénea de Al solo puede ser conseguida mediante una reacción de interdifusión de CuInSe_2 y CuAlSe_2 después de que la formación del CAS empiece a altas temperaturas al final del proceso de calentamiento [192].

Se ha estudiado la influencia del ataque químico con KCN en las propiedades ópticas de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ con diferente proporción de Al.

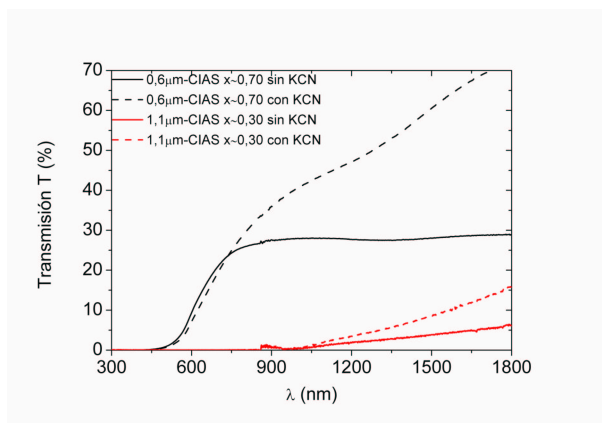


Figura 3.76: Curva de transmisión óptica de láminas delgadas de CIAS con varios espesores y cantidades de Al antes y después del tratamiento químico con KCN.

La figura 3.76 presenta las curvas de transmisión de películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ de varios espesores sobre SLG antes y después de realizar un ataque químico con cianuro potásico KCN. El ataque químico origina un aumento de la transmisión óptica al eliminar las fases binarias absorbentes de Cu-Se. En el caso de las capas más delgadas con composición $x=0.70$, se pasa de una $T \sim 25\%$ al 50-60% en el infrarrojo. Esto implica que las muestras más delgadas presentan un comportamiento semitransparente antes y después del ataque químico. Notar como el borde de absorción se desplaza muy ligeramente después del ataque con KCN.

3.5.3.2. Influencia de los OCT como substratos de láminas delgadas de CIAS

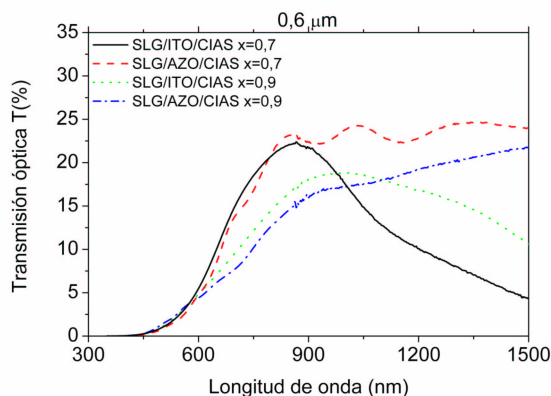


Figura 3.77: Transmisión óptica T (%) de láminas delgadas de $0.6\mu\text{m}$ -CIAS depositadas sobre SLG recubierto con ITO y AZO.

Los espectros de transmisión óptica de muestras de $0.6\mu\text{m}$ -CIAS depositados sobre vidrios recubiertos con ITO y AZO se presentan en la figura 3.77. Se han obtenido valores de T de aproximadamente $20\pm 5\%$ en la región del visible próxima al infrarrojo para capas de CIAS con alto contenido de Al. Las láminas sobre AZO presentan mayor transparencia que sobre ITO a longitudes de onda mayores, pero en general la transmisión óptica resulta análoga para ambos substratos, diferenciándose de las mismas muestras sobre vidrio sin recubrir. En la figura 3.77, las muestras con $x=0.7$ tiene una transmisión mayor que aquellas con una cantidad de Al superior, lo cual puede indicar una mayor o más uniforme incorporación de Al dando lugar a la formación de fases de CIAS más homogéneas en composición. Esto concuerda con los espectros de rayos X presentados en la figura 3.26 en los que se observan picos muy próximos en el entorno de la reflexión (112) correspondientes a una menor separación de fases.

Al igual que para las muestras de CIAS sobre vidrio en la sección 3.5.3.1, el cálculo de la energía de gap se realiza por medio de la extrapolación de la parte lineal de la curva $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ sobre vidrio recubierto con y sin OCT (figura 3.78).

El ajuste de la curva $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de películas delgadas de CIAS de $1.1\mu\text{m}$ de espesor sobre ITO y AZO se muestra en la figura 3.79.

La evolución de la anchura de la banda prohibida con el contenido de Al, x , para películas delgadas de CIAS sobre vidrio con y sin OCT se muestra en las figuras 3.80(a) y 3.80(b) para 0.6 y $1.1\mu\text{m}$ de espesor. Se han obtenido gaps entre 0.96 y 2.64 eV de acuerdo con la cantidad de Al, el espesor de la lámina de CIAS y el tipo de substrato sobre el que se deposita la capa absorbente y que se ajustan bien a los datos publicados anteriormente de la dependencia no lineal

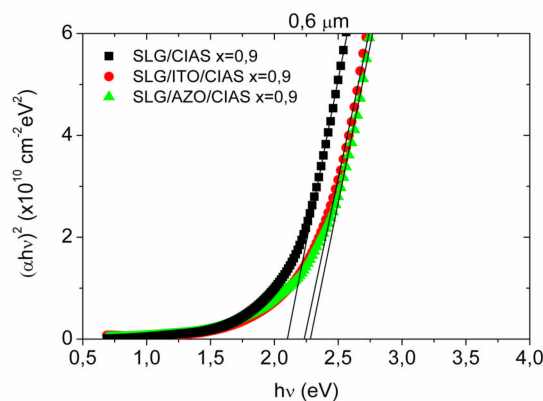


Figura 3.78: $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de láminas delgadas de $0.6\mu\text{m}-\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ sobre vidrio recubierto con y sin OCT.

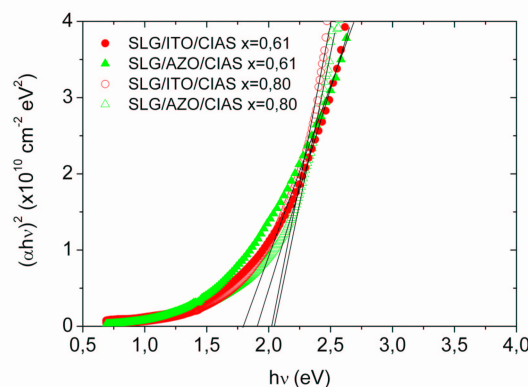
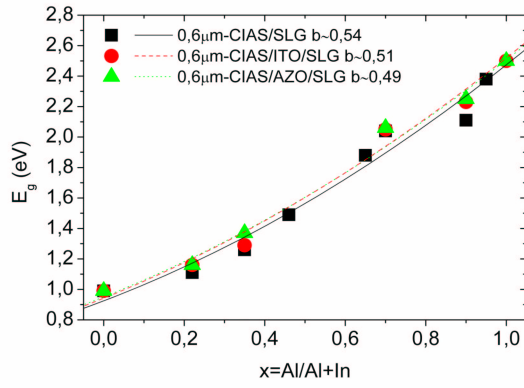


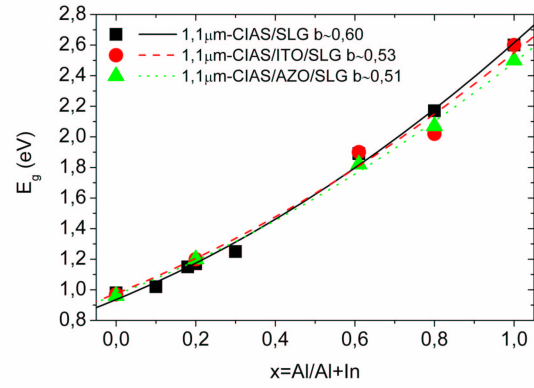
Figura 3.79: $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de láminas delgadas de $1.1\mu\text{m}-\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ sobre vidrio recubierto con ITO y AZO.

de la energía de gap con la cantidad de Al. Los resultados obtenidos presentan un parámetro de inclinación, b , que disminuye progresivamente en las películas de CIAS depositadas en ITO y AZO, respectivamente. Las muestras más gruesas tienen una mayor desviación de la linealidad, consecuencia de una peor interdifusión y mayor cantidad de defectos y fases secundarias. En la figura 3.80(b) se observan dos comportamientos de la evolución de E_g con x a cantidades de Al menores y mayores de $x \sim 0.5$. A bajos x , la curva de ajuste del parámetro de inclinación de las muestras de CIAS sobre SLG es inferior a las de OCT y viceversa a x altos. En general, los sustratos de ITO y AZO favorecen una mejor formación de las fases de CIAS en especial aquellas con alto x , lo que se traduce en energías de gap superiores y valores próximos entre los sustratos de OCT. Así, los sustratos de OCT promueven mayor uniformidad en las propiedades ópticas,

con transmisiones y energías de gap muy similares.



(a)



(b)

Figura 3.80: Evolución de la energía de gap E_g de muestras de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ depositadas en SLG con y sin OCT en función de la cantidad de Al para espesores de absorbente de a) $0.6\mu\text{m}$ y b) $1.1\mu\text{m}$. La línea es un ajuste de los datos a la ecuación 3.3.

3.6. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LAS LÁMINAS SELENIZADAS

Uno de los fenómenos de transporte más importante en semiconductores es la conducción eléctrica. Se han estudiado las propiedades eléctricas de películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) midiendo un parámetro básico que las caracteriza como es la resistividad, la cual permite hacerse una idea general del comportamiento de las muestras. Para ello se mide la resistencia eléctrica laminar (en Ω/sq) con el método convencional de las cuatro puntas de contacto a temperatura ambiente. Conocido el espesor de la lámina delgada y la resistencia laminar se calcula el valor de la resistividad.

3.6.1. Propiedades eléctricas de láminas delgadas de CuInSe_2 (CIS).

Está ampliamente demostrado que la resistividad de películas delgadas de CuInSe_2 está dominada principalmente por la relación Cu/In y las fases secundarias. Pequeños cambios en la relación Cu/In cerca de la región estequiométrica implican grandes variaciones en la resistividad, desde 10^{-2} hasta $10^5 \Omega\text{cm}$, según se disminuye el contenido de Cu [73][71]. Bougnot et al. [72] muestran como la resistividad disminuye casi seis órdenes de magnitud al variar la relación Cu:In de 0.8 a 1.2 en muestras de CIS obtenidas mediante spray pyrolysis y evaporación.

Por este motivo, el control de la composición durante el depósito de las capas metálicas es esencial para obtener láminas de CIS con la resistividad deseada.

3.6.1.1. Optimización de la secuencia de precursores metálicos, el espesor del absorbente y las condiciones de selenización

Se ha medido la resistividad por el método de las cuatro puntas de contacto de películas delgadas de CuInSe_2 . Se han estudiado las variaciones en la resistividad con la secuencia de precursores metálicos, el espesor de la capa final y las condiciones de selenización, como la temperatura o la cantidad de Se suministrada.

En la tabla 3.19 se presentan las resistividades de capas metálicas precursoras con diferente secuencia selenizadas a 450°C con la cantidad óptima de Se, vista en secciones anteriores, antes y después del tratamiento químico con KCN. La composición se mantuvo similar, con relación Cu/In ~ 1.2 -1.3. Se ha observado un aumento de la resistividad en la mayoría de las muestras tras el ataque químico, como ha sido descrito por algunos autores [255][256][257]. Se ha propuesto que tanto la presencia de fases Cu_ySe en la superficie como las propiedades intrínsecas de las láminas de CIS ricas en Cu son las que producen la baja resistividad antes del ataque químico.

De este modo, el aumento de la resistividad con el tratamiento químico puede atribuirse en parte a la eliminación de las fases secundarias semimetálicas Cu-Se en las fronteras de grano.

Tabla 3.19: Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, secuencia de precursores metálicos, cantidad de Se (mg) y resistividad $\rho(\Omega\text{cm})$ de láminas delgadas de CuInSe_2 antes y después del ataque con KCN.

$t(\pm 0.1\mu\text{m})$	Secuencia	Se (mg)	Antes de KCN	Después de KCN
			$\rho (\Omega\text{cm})$	$\rho (\Omega\text{cm})$
1.1	SLG/In/Cu	120	19	28
1.1	SLG/In/Cu/In	120	7	9
2.0	SLG/In/Cu/In	150	20	26
2.1	SLG/In/Cu/In/Cu/In	150	11	33

En la figura 3.81 se observa la evolución de la resistividad con el espesor de las láminas de CIS en la que la relación Cu/In se mantiene rica en Cu con valores entre 1.2-1.4. La resistividad aumenta con el incremento del espesor del absorbente desde 5 hasta $25\Omega\text{cm}$.

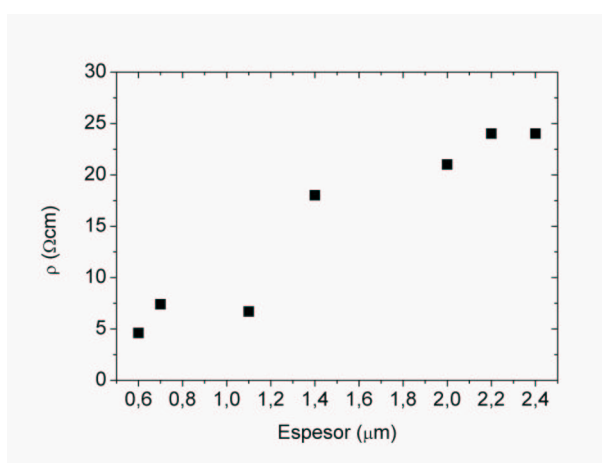


Figura 3.81: Resistividad en función del espesor de láminas de CIS.

La figura 3.82 presenta la evolución de la resistividad en función de las condiciones de selenización como la cantidad de Se y la temperatura de selenización. La resistividad aumenta con la temperatura de selenización para láminas selenizadas con una cantidad de Se inferior a 150 mg. Para cantidades mayores de Se, se produce un aumento de las fases Cu-Se más conductoras al aumentar la temperatura.

Ha sido publicado por algunos autores la necesidad de que la resistividad de las láminas de CIS sea superior a $10\Omega\cdot\text{cm}$ si se quiere tener una formación adecuada de la unión y tener un buen transporte de portadores minoritarios [258]. Los valores obtenidos para láminas ligeramente ricas

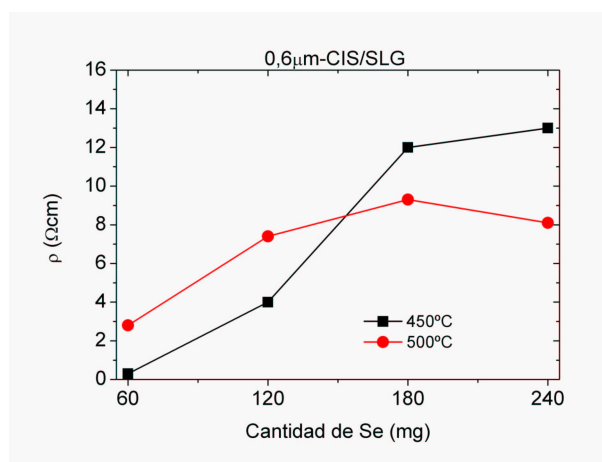


Figura 3.82: Evolución de la resistividad con la temperatura de selenización.

en Cu ($\text{Cu/In} \sim 1.1-1.4$) oscilan entre $1-35 \Omega\text{cm}$ para láminas sin ataque químico y entre $3-56 \Omega\text{cm}$ para películas con tratamiento químico ($\text{Cu/In} \sim 1$). Estos resultados están en buen acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía para láminas de CIS obtenidas por diferentes métodos [221][259].

La resistencia laminar estuvo en algunos casos fuera del rango de medida, $\geq 10^6 \Omega/\text{sq}$, para valores de $\text{Cu/In} < 1$.

3.6.2. Propiedades eléctricas de películas delgadas de CuAlSe_2 (CAS).

Se ha medido la resistividad a temperatura ambiente mediante el método de las cuatro puntas de contacto de capas metálicas precursoras selenizadas a 500°C . Se ha estudiado la influencia en la resistividad de la secuencia precursora, el espesor y las condiciones de selenización, como, por ejemplo, la cantidad de Se suministrada en la caja de grafito.

3.6.2.1. Estudio de la secuencia precursora, el espesor y las condiciones de selenización

Como ya se ha visto en apartados anteriores, la formación y cristalización del compuesto ternario CuAlSe_2 mediante selenización de precursores evaporados no es sencilla debido a la poca incorporación del Se en la red. Por ese motivo, la mayoría de las muestras presentan una baja resistividad asociada a las capas metálicas y a las fases secundarias intermetálicas y de Cu-Se. Además, la formación homogénea del compuesto ternario en las películas ha resultado ser complicada obteniéndose un cierto rango de resistividades debido a cambios en la composición aún en áreas relativamente pequeñas de $3 \times 1.5 \text{ cm}^2$. En la tabla 3.20 se lista la resistencia laminar

R en Ω/sq de capas delgadas precursoras de Cu y Al selenizadas con varias cantidades de Se (mg) a 500°C para obtener láminas de CuAlSe_2 de varios espesores. Además, se presenta la resistencia laminar R de las capas precursoras sin selenizar ni calentar, a modo de comparación.

La resistividad aumenta al selenizar las capas metálicas obteniéndose un valor menor en las muestras con la mayor cantidad de Se, sugiriendo la mayor presencia de fases de Cu-Se como se vió en los análisis de rayos x. El aumento brusco de la resistividad para láminas delgadas de $1.1\text{-}1.2\mu\text{m}$ de espesor con secuencia Al/Cu/Al o Al/Cu/Al/Al/Cu/Al selenizadas con la mayor cantidad de Se sugiere la formación y cristalización del compuesto ternario CuAlSe_2 , como vimos anteriormente.

Tabla 3.20: Datos de la resistencia laminar R (Ω/sq) de capas delgadas precursoras de Cu y Al selenizadas con varias cantidades de Se (mg) a 500°C para obtener láminas de CuAlSe_2 de varios espesores $t(\pm 0.1\mu\text{m})$.

Secuencia	$t(\mu\text{m})$	Se (mg)	R (Ω/sq)
SLG/Al/Cu/Al (sin selenizar)	0.6	-	0.37
SLG/Al/Cu/Al	0.6	120	0.80
SLG/Al/Cu/Al	0.6	240	0.73
SLG/Al/Cu/Al/Al/Cu/Al (sin selenizar)	1.2	-	0.19
SLG/Al/Cu/Al/Al/Cu/Al	1.2	120	0.39
SLG/Al/Cu/Al/Al/Cu/Al	1.2	240	2.92×10^5
SLG/Al/Cu/Al (sin selenizar)	1.1	-	0.11
SLG/Al/Cu/Al	1.1	120	2.31
SLG/Al/Cu/Al	1.1	240	19.20×10^3
SLG/Al/Cu/Al/Cu (sin selenizar)	1.1	-	0.14
SLG/Al/Cu/Al/Cu	1.1	120	0.35
SLG/Al/Cu/Al/Cu	1.1	240	0.30
SLG/Al/Cu../Al (9 capas) (sin selenizar)	0.6	-	1.35
SLG/Al/Cu../Al (9 capas)	0.6	120	0.78
SLG/Al/Cu../Al (9 capas)	0.6	240	0.75
SLG/Al/Cu (sin selenizar)	0.6	-	0.33
SLG/Al/Cu	0.6	120	3.59
SLG/Al/Cu	0.6	240	2.08

La resistividad varía bruscamente incluso con pequeños cambios en la composición, por lo que en una misma muestra podemos tener un cierto rango de resistividades en regiones relativamente

pequeñas. Para las láminas en las que se ha formado y cristalizado el CAS se han obtenido valores de la resistividad $\rho \sim 0.2\text{--}2\Omega\text{cm}$ (para $1.1\mu\text{m}$ -CAS SLG/Al/Cu/Al) y $\rho \sim 41\Omega\text{cm}$ (para $1.2\mu\text{m}$ -CAS SLG/Al/Cu/Al/Al/Cu/Al). Los resultados obtenidos están en buen acuerdo con los publicados en la bibliografía para películas ligeramente ricas en Cu [69][102] e inferiores en un orden de magnitud en comparación con muestras ricas en Al [227]. Esto pone de manifiesto que la resistividad a temperatura ambiente aumenta con la disminución de Al en la relación Cu:Al [227].

Se ha demostrado que la resistividad a temperatura ambiente de películas delgadas de CAS está controlada por las fronteras de grano dependiendo fuertemente de la calidad cristalina de las láminas [58]. Se ha observado que el aumento de la cristalinidad produce una disminución de la resistividad [34] lo que podría aplicarse a las láminas con secuencia SLG/Al/Cu/Al respecto al resto, como se observó en las medidas de rayos x (figuras 3.16 y 3.20).

3.6.3. Propiedades eléctricas de capas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ (CIAS).

Se ha medido la resistividad a temperatura ambiente de películas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ con varias cantidades de Al. El estudio de las propiedades eléctricas en este caso ha sido difícil debido a la gran cantidad de elementos y compuestos que modifican la resistividad, como las fases binarias de Cu-Se, el Al que no se ha incorporado completamente o las diferentes fases de CIAS observadas en XRD.

3.6.3.1. Evolución con la cantidad de Al

Tabla 3.21: Espesor $t(\pm 0.1\mu\text{m})$, $x=\text{Al}/(\text{Al}+\text{In})$ y resistividad de láminas delgadas de CIAS depositadas sobre SLG.

$t(\pm 0.1\mu\text{m})$	$\text{Al}/(\text{Al}+\text{In})$	ρ (Ωcm)
0.6	0.00	4.8
0.6	0.22	0.1
0.6	0.33	0.1
0.6	0.46	2.3
0.6	0.70	24
0.6	0.90	136
1.1	0.00	0.4
1.1	0.20	1.2
1.1	0.30	43
1.1	0.80	150

La tabla 3.21 presenta los datos de resistividad a temperatura ambiente obtenidos por el

método de las cuatro puntas de contacto para láminas delgadas de CIAS en función de la cantidad de Al. En general se observa que la resistividad aumenta con el contenido de Al. No se observa un gran cambio en la resistividad para cantidades bajas de Al (hasta $x \sim 0.5$) aunque sí un cierto desorden en el comportamiento, lo que puede ser debido a la segregación de Al no incorporado en las fronteras de grano [48].

Existen muy pocas referencias en la bibliografía relativas a la resistividad a temperatura ambiente de películas delgadas de CIAS. En todos ellos se recalca la dificultad de obtener valores fiables debido a la gran influencia de la composición y la incorporación de Al a la red en la resistividad, aunque se observa un aumento de la resistividad con la cantidad de Al [75]. En general se han medido valores entre $1\text{-}300\Omega\text{cm}$ ($0 \leq x \leq 1$) para muestras ligeramente ricas en cobre [48] y algo superiores para muestras con $\text{Cu:}(\text{Al}+\text{In}) \sim 0.6\text{-}0.9$ [75]. Los datos obtenidos en este trabajo se ajustan en orden de magnitud a los reportados anteriormente aunque son ligeramente inferiores por ser relativamente ricos en Cu [34][106][75].

3.6.4. Influencia de los OCT como sustratos

La figura 3.83 muestra la característica corriente-voltaje de uniones ITO/CIS e ITO/CAS con dos espesores de lámina, medida a temperatura ambiente. Se han usado contactos de Ag sobre las capas selenizadas. Las uniones CIS/ITO y CAS/ITO presentan un comportamiento ohmico con una resistencia entre $28\text{-}47\Omega$, algo inferior a los 130Ω publicados por Tokado et al. [183] teniendo en cuenta que la resistencia laminar del ITO utilizado es de $10\Omega/\text{sq}$ mientras que la de Tokado es $7\Omega/\text{sq}$. Estos valores son relativamente bajos lo que supondría una resistencia de contacto despreciable comparado con las resistencia en serie totales en una célula solar de capa fina incluyendo las capas altamente resistivas de ZnO y CdS [183]. Todas las curvas son similares aunque se observa un ligero aumento de la resistencia al disminuir el espesor y la correspondiente a la película de $1.1\mu\text{m}$ -CAS/ITO/SLG presenta una resistencia significativamente menor que el resto. Se ha descrito un comportamiento similar para láminas de CIS y CGS sobre ITO y SnO_2 [183][179][181].

Se ha estudiado la influencia de las condiciones de selenización, como la cantidad de Se suministrada, para películas delgadas de CIS y CAS depositadas sobre capas de AZO. En la figura 3.84 se presenta la curva I-V característica para láminas delgadas CAS y CIS de $0.6\mu\text{m}$ de espesor selenizadas con 120 y 240 mg de Se a 500°C . Se aprecia un comportamiento ohmico con una resistencia inferior a 500Ω pero superior a la obtenida con el sustrato de ITO, teniendo en cuenta que la resistencia laminar del AZO utilizado aumentó también después del proceso de selenización [242]. La influencia de la cantidad de Se en la resistencia del contacto es despreciable para el CIS volviéndose notablemente más importante para el CAS, que permite una menor variación

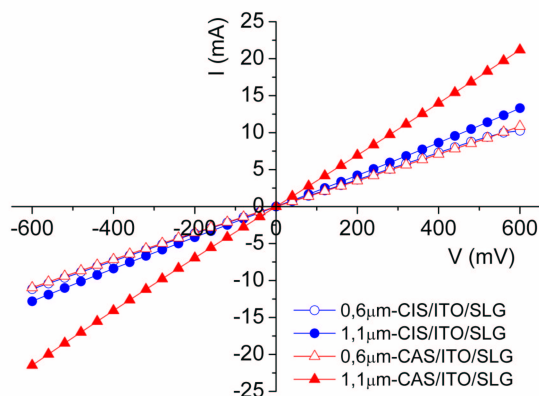


Figura 3.83: Curva I - V de láminas delgadas de CIS y CAS con diferentes espesores depositadas sobre ITO.

en la composición ideal. En este caso, se observa como la disminución de la cantidad de Se aleja el contacto del comportamiento ohmico acercándose a un contacto rectificante. Esto está de acuerdo con los resultados de secciones anteriores donde se obtuvo una mejor cristalización del compuesto para cantidades de Se mayores y con trabajos publicados anteriormente para el caso del CIGS sobre AZO [179].

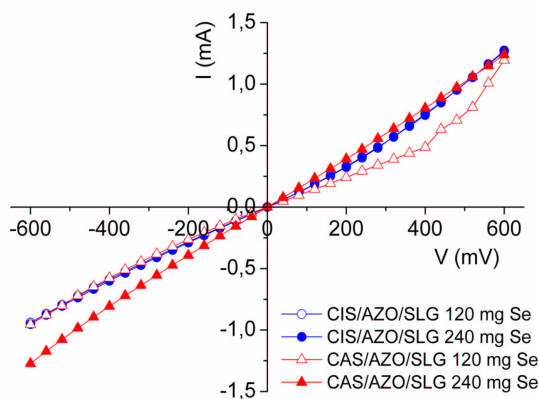


Figura 3.84: Curva I - V de películas delgadas de CIS y CAS de $0.6\mu\text{m}$ de espesor evaporadas sobre AZO y selenizadas a 500°C con dos cantidades de Se.

Normalmente, las láminas delgadas de CIGS (o CIAS en nuestro caso) muestran conducción tipo p excepto en la región superficial pobre en Cu, y forma características ohmicas en la intercara CIGS/Mo. Entonces, podría pensarse que un contacto posterior de OCT tipo n formase una

barrera con el p-CIGS, lo que deterioraría la eficiencia de la célula solar debido a la formación de un segundo diodo. Sin embargo, se ha demostrado que la baja resistividad del ITO, por ejemplo, son generalmente semiconductores degenerados tipo n^+ de forma que el contacto TCO/p-CIGS no siempre forma una barrera y tiene la posibilidad de formar un contacto ohmico, que esta determinado por la diferencia en las funciones de trabajo entre el OCT y el CIGS [179][181]. Un comportamiento similar se supone para el caso del $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$.

Se han propuesto dos posibles mecanismos de transporte de portadores para explicar la característica ohmica del contacto entre OCT y CIGS. El primero es un contacto ohmico de una intercara p-CIGS/ n^+ -TCO, una recombinación directa de huecos en la banda de valencia del CIGS y electrones de la banda de conducción del n^+ -TCO. El segundo consiste en un aumento de la recombinación por efecto túnel incluso si la barrera se forma en la intercara p-CIGS/ n^+ -TCO. Sin embargo, un tunneling directo a través de la barrera puede ser difícil ya que la concentración de portadores de CIGS es normalmente demasiado baja para formar una capa de depleción muy delgada o una barrera dentro del p-CIGS [182].

Capítulo 4

CONCLUSIONES

- Se ha calibrado y optimizado el proceso de evaporación por cañón de electrones para el crecimiento del Cu e In y la evaporación térmica para el Al a fin de tener un buen control del espesor y por tanto, de la composición, de las capas metálicas precursoras. Paralelamente se han ajustado la cantidad de Se aportada durante la selenización y la temperatura del proceso para optimizar el tamaño de cristal, la rugosidad superficial y en general las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de películas delgadas selenizadas.
- Se han obtenido películas delgadas policristalinas de CuInSe_2 con estructura calcopirita y una fuerte orientación en el plano (112), demostrándose que la secuencia SLG/In/Cu/In produce mejores resultados con una mayor orientación preferencial en el plano (112), mejor adherencia, menor rugosidad, y mayor tamaño de cristal. Además, se observa que el incremento en el número de capas precursoras no mejora significativamente las propiedades estructurales de las láminas selenizadas, disminuyendo, por ejemplo, la adherencia al sustrato. Asimismo, se estableció un rango de cantidades de Se (entre 120-180 mg de Se para espesores de láminas de CIS entre $0.8\text{-}2.0\mu\text{m}$) para conseguir una cristalización óptima atribuida a una menor densidad de defectos así como una temperatura de selenización entorno a los 500°C .
- Se han obtenido láminas delgadas policristalinas de CuAlSe_2 concluyendo que la secuencia precursora SLG/Al/Cu/Al y 500°C como temperatura de selenización favorecen una mejor formación del compuesto. En conjunto, se observó que un cierto espesor global por encima de $\sim 1\mu\text{m}$ es necesario para conseguir la formación y cristalización del compuesto ternario CAS sobre vidrio con la mayor cantidad de Se probada (240 mg) independientemente del espesor de las capas metálicas individuales.
- Se han preparado y caracterizado películas delgadas policristalinas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ con

orientación preferencial en el plano (112) y estructura calcopirita. Los parámetros de red y el tamaño de cristal disminuyen de forma no lineal y el pico de difracción (112) se desplaza hacia mayores ángulos de difracción con el aumento de la cantidad de Al. La energía de gap aumenta desde el valor del CIS hasta el del CAS (~ 1.00 - 2.65 eV) de forma no lineal conforme se incrementa el valor de x , desviándose de la ley de Vegard con un factor $b \sim 0.5$ - 0.7 debido a una incorporación de Al no homogénea. A medida que la proporción de Al aumenta, se observa la coexistencia de varias fases de CIAS con diferente incorporación de Al, como consecuencia de la competencia entre el In y el Al por la formación de los binarios precursores y de las altas temperaturas de formación de los compuestos $(\text{In},\text{Al})_2\text{Se}_3$.

- Existe una marcada diferencia entre las propiedades estructurales, morfológicas y electroópticas de películas de CIAS con bajo y alto contenido de Al. Debido a que el CuInSe_2 se forma a temperaturas relativamente menores que el Al_2Se_3 , el $(\text{In},\text{Al})_2\text{Se}_3$ y que el CIAS, cuando hay relaciones bajas de Al/In se forman CIS y distintas fases de CIAS con diferente incorporación de Al y una disminución en la transmisión óptica. Sin embargo, al aumentar considerablemente la cantidad de Al y al estar en una atmósfera muy rica en Se, la incorporación del Al al compuesto $(\text{In},\text{Al})_2\text{Se}_3$ (básico para la formación del CIAS) aumenta considerablemente observándose un aumento de la transmisión óptica. Por la separación de fases de CIAS con diferentes cantidades de Al puede deducirse que la incorporación de Al al compuesto $(\text{In},\text{Al})_2\text{Se}_3$ no es completa produciéndose varias estequiometrías, $(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{Se}_3$.
- La formación de capas precursoras metálicas casi estequiométricas o ricas en Cu condujo a la formación de fases binarias de Cu-Se segregadas en la superficie y/o en las fronteras de grano que promueven la formación de granos más grandes de la calcopirita en cuestión, pero altamente conductoras y una de las causas de absorción residual por debajo del gap. El ataque químico con KCN de las películas delgadas calcopiritas elimina dichas fases de Cu-Se, aumentando ligeramente la energía de la banda prohibida, la resistividad y disminuyendo la rugosidad superficial.
- Se han depositado láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ con $0 \leq x \leq 1$ sobre vidrios recubiertos con capas delgadas de óxidos conductores transparentes (OCT), $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) y $\text{ZnO}:\text{Al}$ (AZO). En general, los substratos recubiertos con OCT favorecieron una mayor incorporación de Se a las láminas de CIAS (incluyendo las de CIS y CAS) respecto a las mismas depositadas sobre vidrio desnudo lo que está relacionado con una mejor cristalización de las muestras. Los substratos de ITO promovieron la mejor formación de las fases de CIAS con mayor contenido de Al, mientras que las capas de AZO aumentaron la

cristalización de los compuestos ternarios CIS y CAS.

- Los substratos de OCT promovieron la formación y cristalización de películas semitransparentes de CuAlSe_2 en un mayor rango de cantidades de Se a medida que disminuye el espesor del absorbente y un mayor peso de las fases intermedias de CIAS más similares en composición. Homogeneizaron el comportamiento óptico, regularon o favorecieron la formación de las fases cuaternarias de CIAS por medio de una mejor inter difusión de Al, incorporación de Se y una distribución en profundidad más homogénea de Al, y actuaron como una barrera a la difusión de oxígeno (u oxidación del CIAS) desde el substrato de vidrio soda cálcico lo que implica, en general, una mejor formación del compuesto.

Bibliografía

- [1] J. Muller, J. Nowoczin, and H. Schmitt. *Thin Solid Films*, 496(2):364–370, 2006.
- [2] J. E. Jaffe and A. Zunger. *Physical Review B*, 28(10):5822 – 5847, 1983.
- [3] M. Belhadj, A. Tadjer, B. Abbar, Z. Bousahla, B. Bouhafs, and H. Aourag. *Phys. Status Solidi B*, 241(11):2516–2528, 2004.
- [4] J. E. Jaffe and A. Zunger. *Physical Review B*, 29(4):1882 – 1906, 1984.
- [5] Yu. D. Tretyakov, I. V. Gordeev, and Ya. A. Kesler. *J. Solid State Chem.*, 20(4):345–358, 1977.
- [6] H. Nakanishi, S. Endo, and T. Irie. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19(3):261–266, 1980.
- [7] G. C. Bhar. *Physical Review B*, 18(4):1790–1793, 1978.
- [8] A. I. Najafov, G. G. Guseinov, and O. Z. Alekperov. *J. Phys. Chem. Solids*, 64(9-10): 1873–1875, 2003.
- [9] B. R. Pamplin, T. Kiyosawa, and K. Masumoto. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 1 (4):331–387, 1979.
- [10] L. Kazmerski and S. Wagner. *Current Topics in Photovoltaics*. Academic press, San Diego, Ca, USA, 1985.
- [11] J. L. Shay and J. H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, electronic Properties and Applications*. Pergamon Press, Uk, 1975.
- [12] L. S. Palatnik and Rogachev.Ei. *Doklady Akademii Nauk Sssr*, 174(1):80, 1967.
- [13] B. V. Korzoun, L. A. Makovetskaya, V. A. Savchuk, V. A. Rubtsov, G. P. Popelnyuk, and A. P. Chernyakova. *J. Electron. Mater.*, 24:903–906, 1995.

- [14] A. Congiu, L. Garbato, and P. Manca. *Mater. Res. Bull.*, 8(3):293–299, 1973.
- [15] M. L. Fearheiley. *Sol. Cells*, 16(1-4):91–100, 1986.
- [16] A. Rockett and R. W. Birkmire. *J. Appl. Phys.*, 70(7):R81–R97, 1991.
- [17] H. Z. Xiao, L. C. Yang, and A. Rockett. *J. Appl. Phys.*, 76(3):1503–1510, 1994.
- [18] S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger, and H. Katayama-Yoshida. *Phys. Rev. B*, 57(16):9642–9656, 1998.
- [19] T. Godecke, T. Haalboom, and F. Ernst. *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 91(8):651–662, 2000.
- [20] C. Djega-Mariadassou, R. Lesueur, J. Leloup, and J. H. Albany. *Phys. Lett. A*, 65(5-6):455–457, 1978.
- [21] V. I. Tagirov, N. F. Gakhramanov, A. G. Guseinov, and F. M. Aliev. *Soviet Physics Semiconductors-Ussr*, 14(7):831–832, 1980.
- [22] K. J. Bachmann, M. Fearheiley, Y. H. Shing, and N. Tran. *Appl. Phys. Lett.*, 44(4):407–409, 1984.
- [23] J. A. Groenink and P. H. Janse. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Frankfurt*, 110(1):17–28, 1978.
- [24] F. O. Adurodija, M. J. Carter, and R. Hill. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 40(4):359–369, 1996.
- [25] K. J. Range, G. Engert, and M. Zabel. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences*, B 29(11-1):807–808, 1974.
- [26] Y. Morita and T. Narusawa. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 31(8):2407–2408, 1992.
- [27] Tsyrelchuk I. N. Victorov I. A. Bodnar, I. V. *J. Mater. Sci. Lett.*, 13(10):762–764, 1994.
- [28] S. Ozaki and S. Adachi. *Phys. Status Solidi A*, 203(11):2919–2923, 2006.
- [29] H. Neumann. *Sol. Cells*, 16(1-4):317–333, 1986.
- [30] J. A. Rodriguez, L. Quiroga, A. Camacho, and R. Baquero. *Physical Review B*, 59(3):1555–1558, 1999.
- [31] N. Yamamoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 15(10):1909–1914, 1976.

- [32] V. Jayalakshmi, S. Davapriya, R. Murugan, and B. Palanivel. *J. Phys. Chem. Solids*, 67(4):669–674, 2006.
- [33] A. H. Reshak and S. Auluck. *Solid State Commun.*, 145(11-12):571–576, 2008.
- [34] Y. B. K. Reddy and V. S. Raja. *Physica B*, 381(1-2):76–81, 2006.
- [35] Y. B. K. Reddy and V. S. Raja. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 90(11):1656–1665, 2006.
- [36] K. Srinivas, J. N. Kumar, G. H. Chandra, and S. Uthanna. *J. Mater. Sci.:Mater. Electron.*, 17(12):1035–1039, 2006.
- [37] Y. Mirovsky and D. Cahen. *Appl. Phys. Lett.*, 40(8):727–728, 1982.
- [38] J. J. Hopfield. *J. Phys. Chem. Solids*, 15(1-2):97–107, 1960.
- [39] J. E. Rowe and J. L. Shay. *Physical Review B*, 3(2):451–&, 1971.
- [40] R. Reena Philip and B. Pradeep. *Thin Solid Films*, 472(1-2):136–143, 2005.
- [41] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, and Schiavon.Lm. *Physical Review B*, 7(10):4485–4490, 1973.
- [42] M. I. Alonso, J. Pascual, M. Garriga, Y. Kikuno, N. Yamamoto, and K. Wakita. *J. Appl. Phys.*, 88(4):1923–1928, 2000.
- [43] Y. B. K. Reddy and V. S. Raja. In *Conference Record 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 664–667, 2002.
- [44] Y. B. K. Reddy and V. S. Raja. *Semicond. Sci. Technol.*, 19(8):1015–1019, 2004.
- [45] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. D. Meyer, and G. Storger. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 271(3-4):153–170, 1953.
- [46] H. W. Spiess, Haeberle.U, G. Brandt, A. Rauber, and Schneide.J. *Phys. Status Solidi B*, 62(1):183–192, 1974.
- [47] I. V. Bodnar. *Inorg. Mater.*, 38(7):647–651, 2002.
- [48] Y. B. K. Reddy, V. S. Raja, and B. Sreedhar. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39(24):5124–5132, 2006.
- [49] M. Cardona. *Solid State Phys. suppl.*, 11:67, 1969.

- [50] B. M. Basol and V. K. Kapur. *Appl. Phys. Lett.*, 54(19):1918–1919, 1989.
- [51] T. S. Moss, G. J. Burrell, and B. Ellis. *Semiconductor Opto-Electronics*. Butterworth, London/Washington, 1973.
- [52] G. A. Medvedkin, Y. V. Rud, and M. A. Tairov. *Phys. Status Solidi B*, 144(2):809–816, 1987.
- [53] W. Horig, H. Neumann, H. Sobotta, B. Schumann, and G. Kuhn. *Thin Solid Films*, 48(1):67–72, 1978.
- [54] J. Tuttle, D. Albin, J. Goral, C. Kennedy, and R. Noufi. *Sol. Cells*, 24(1-2):67–79, 1988.
- [55] Earnest J. Johnson. Chapter 6 absorption near the fundamental edge semiconductors and semimetals. pages 153–258. Elsevier, volume 3 edition, 1967.
- [56] H. Neumann, B. Perl, N. A. K. Abdulhussein, R. D. Tomlinson, and A. E. Hill. *Cryst. Res. Technol.*, 17(4):469–474, 1982.
- [57] C. O. El Moctar, K. Kambas, S. Marsillac, A. Anagnostopoulos, J. C. Bernede, and K. Benchouck. *Thin Solid Films*, 371(1-2):195–200, 2000.
- [58] J. C. Bernede, S. Marsillac, C. ElMoctar, and A. Conan. *Phys. Status Solidi A: Appl. Research*, 161(1):185–192, 1997.
- [59] S. Marsillac, T. B. Wahiba, C. El Moctar, J. C. Bernede, and A. Khelil. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 71(4):425–434, 2002.
- [60] Y. P. Varshni. *Physica*, 34(1):149, 1967.
- [61] C. Rincon and J. Gonzalez. *Sol. Cells*, 16(1-4):357–362, 1986.
- [62] K. J. Hong, J. J. Bang, T. S. Jeong, C. J. Youn, J. D. Moon, H. S. Kim, and J. H. Ha. *J. Korean Phys. Soc.*, 48(5):919–924, 2006.
- [63] H.J. Von Bardeleben. *Sol. Cells*, 16:381–390, 1986.
- [64] H. Neumann and R.D. Tomlinson. *Sol. Cells*, 28(4):301–313, 1990.
- [65] H. J. Möller. *Sol. Cells*, 31(1):77–100, 1991.
- [66] R. Noufi, R. Axton, C. Herrington, and S. K. Deb. *Appl. Phys. Lett.*, 45(6):668–670, 1984.
- [67] C. Rincón, C. Bellabarba, J. González, and G. Sánchez Pérez. *Sol. Cells*, 16:335–349, 1986.

- [68] T. Maeda and T. Wada. *J. Phys. Chem. Solids*, 66(11):1924–1927, 2005.
- [69] L. Barkat, M. Morsli, C. Amory, S. Marsillac, A. Khelil, J. C. Bernede, and C. El Moutar. *Thin Solid Films*, 431:99–104, 2003.
- [70] C. Rincón and C. Bellabarba. *Physical Review B*, 33(10):7160 LP – 7163, 1986.
- [71] F. O. Adurodija, J. Song, S. D. Kim, S. H. Kwon, S. K. Kim, K. H. Yoon, and B. T. Ahn. *Thin Solid Films*, 338(1-2):13–19, 1999.
- [72] J. Bougnot, S. Duchemin, and M. Savelli. *Sol. Cells*, 16:221–236, 1986.
- [73] J. A. Thornton and T. C. Lommasson. *Sol. Cells*, 16(1-4):165–180, 1986.
- [74] O.P. Agnihotri, P.Raja Ram, R. Thangaraj, A.K. Sharma, and Atul Raturi. *Thin Solid Films*, 102(4):291–297, 1983.
- [75] F. Itoh, O. Saitoh, M. Kita, H. Nagamori, and H. Oike. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 50(1-4):119–125, 1998.
- [76] Y. B. K. Reddy, V. S. Raja, and B. Sreedhar. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39(24):5124–5132, 2006.
- [77] W. N. Shafarman and L. Stolt. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 2003.
- [78] T. Wada, T. Negami, and M. Nishitani. *Appl. Phys. Lett.*, 64(3):333–335, 1994.
- [79] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi. *Prog. Photovoltaics*, 16(3):235–239, 2008.
- [80] I. Martil, J. Santamaria, E. Iborra, G. Gonzalezdiaz, and F. Sanchezquesada. *J. Appl. Phys.*, 62(10):4163–4169, 1987.
- [81] C. Guillén, E. Galiano, and J. Herrero. *Thin Solid Films*, 195(1-2):137–146, 1991.
- [82] D. Lincot. *Thin Solid Films*, 487(1-2):40–48, 2005.
- [83] J. F. Guillemoles, P. Cowache, A. Lussion, K. Fezzaa, F. Boisivon, J. Vedel, and D. Lincot. *J. Appl. Phys.*, 79(9):7293–7302, 1996.
- [84] F. J. Pern, J. Goral, R. J. Matson, T. A. Gessert, and R. Noufi. *Sol. Cells*, 24(1-2):81–90, 1988.

- [85] T. Terasako, S. Inoue, T. Kariya, and S. Shirakata. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 91(12): 1152–1159, 2007.
- [86] J. B. Mooney and R. H. Lamoreaux. *Sol. Cells*, 16:211–220, 1986.
- [87] R. D. L. Kristensen, S. N. Sahu, and D. Haneman. *Sol. Energy Mater.*, 17(5):329–345, 1988.
- [88] J.C. Garg, R.P. Sharma, and K.C. Sharma. *Thin Solid Films*, 164:269–273, 1988.
- [89] G. Hodes and D. Cahen. *Sol. Cells*, 16(1-4):245–254, 1986.
- [90] G. Hodes, C. D. Lokhande, and D. Cahen. *J. Electrochem. Soc.*, 133(3):C113–C113, 1986.
- [91] A. Tverjanovich, E.N. Borisov, E.S. Vasilieva, O.V. Tolochko, I.E. Vahhi, S. Bereznev, and Yu.S. Tveryanovich. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 90(20):3624–3632, 2006.
- [92] V. Alberts, M. Klenk, and E. Bucher. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 64(4):371–383, 2000.
- [93] M.L. Fearheiley, H.J. Lewerenz, and M. Fuentes. *Sol. Energy Mater.*, 19(3-5):167–179, 1989.
- [94] S. Marsillac, P. D. Paulson, M. W. Haimbodi, R. W. Birkmire, and W. N. Shafarman. *Appl. Phys. Lett.*, 81(7):1350–1352, 2002.
- [95] Y. B. K. Reddy and V. S. Raja. In *Conference Record 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference 2002*, pages 664–667, 2002.
- [96] B. Munir, R. A. Wibowo, E. S. Lee, and K. H. Kim. *J. Ceram. Process. Research*, 8(4): 252–255, 2007.
- [97] B. Kavitha and M. Dhanam. *Mater. Sci. Eng. B: Sol. Stat. Mater. Adv. Tech.*, 140(1-2): 59–63, 2007.
- [98] W. N. Honeyman. *J. Phys. Chem. Solids*, 30(8):1935–&, 1969.
- [99] S. Chichibu, M. Shishikura, J. Ino, and S. Matsumoto. *J. Appl. Phys.*, 70:1648, 1991.
- [100] S. Chichibu, A. Iwai, S. Matsumoto, and H. Higuchi. *J. Cryst. Growth*, 126(4):635–642, 1993.
- [101] M. W. Haimbodi, S. M. Marsillac, W. N. Shafarman, and R. W. Birkmire. In *Nanostructured and Advanced Materials for Applications in Sensor, Optoelectronic and Photovoltaic Technology*, volume 204, pages 343–346, 2005.

- [102] Y. Morita and T. Narusawa. In *Proc. 2nd International Conference on Electronic Materials (ICEM 90)*, Materials Research Society Conference Proceedings, pages 171–176, 1990.
- [103] J. López-García and C. Guillén. *Thin Solid Films*, 517(7):2240–2243, 2009.
- [104] G. Zoppi, I. Forbes, P. Nasikkar, and R. Miles. In *21st European photovoltaic Solar Energy Conference*, page 1998, Dresden, Germany, 2006.
- [105] J. H. Yun, R. B. V. Chalapathy, J. C. Lee, J. S. Song, and K. H. Yoon. In *Advances in Nanomaterials and Processing, Pts 1 and 2*, volume 124-126 of *Solid State Phenomena*, pages 975–978. 2007. 1-2.
- [106] G. H. Chandra, C. Udayakumar, S. Rajagopalan, A. K. Balamurugan, and S. Uthanna. *Phys. Status Solidi A*, 206(4):704–710, 2009.
- [107] D. Abou-Ras D. L. Bätzner F.-J. Haug M. Kälin D. Rudmann A. N. Tiwari A. Romeo, M. Terheggen. *Progr. Photovoltaics*, 12(2-3):93–111, 2004.
- [108] B. M. Basol, V. K. Kapur, and R. C. Kullberg. *Sol. Cells*, 27(1-4):299–306, 1989.
- [109] R. Caballero and C. Guillen. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 86(1):1–10, 2005.
- [110] J. López-García and C. Guillén. *Phys. Status Solidi A*, 206(1):84–90, 2009.
- [111] M. E. Beck and M. Cocivera. *Thin Solid Films*, 272(1):71–82, 1996.
- [112] M. Kaelin, H. Zogg, A. Tiwari, O. Wilhelm, S. E. Pratsinis, T. Meyer, and A. Meyer. *Thin Solid Films*, 457(2):391–396, 2004.
- [113] H. Talieh and A. Rockett. *Sol. Cells*, 27(1-4):321–329, 1989.
- [114] V. K. Kapur, B. M. Basol, and E. S. Tseng. *Sol. Cells*, 21(1-4):65–72, 1987.
- [115] A. M. Hermann, M. Mansour, V. Badri, B. Pinkhasov, C. Gonzales, F. Fickett, M. E. Calixto, P. J. Sebastian, C. H. Marshall, and T. J. Gillespie. *Thin Solid Films*, 361-362: 74–78, 2000.
- [116] V. Alberts and R. Swanepoel. *J. Mater. Sci.:Mater. Electron.*, 7(2):91–99, 1996.
- [117] J. H. Schon, V. Alberts, and E. Bucher. *Thin Solid Films*, 301(1-2):115–121, 1997.
- [118] J. López-García and C. Guillén. In *Proc. 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, page 3BV5.23, Valencia, Spain, 2008.

- [119] R. Caballero and C. Guillen. *Thin Solid Films*, 403:107–111, 2002.
- [120] C. Guillén and J. Herrero. *Vacuum*, 67(3-4):659–664, 2002.
- [121] S. P. Grindle, C. W. Smith, and S. D. Mittleman. *Appl. Phys. Lett.*, 35(1):24–26, 1979.
- [122] T. L. Chu, Shirley S. Chu, S. C. Lin, and J. Yue. *J. Electrochem. Soc.*, 131(9):2182–2185, 1984.
- [123] V. Alberts, J. H. Schon, and E. Bucher. *J. Mater. Sci.:Mater. Electron.*, 10(7):469–474, 1999.
- [124] A. Gupta and S. Isomura. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 53(3-4):385–401, 1998.
- [125] K. Kushiya, M. Ohshita, I. Hara, Y. Tanaka, B. Sang, Y. Nagoya, M. Tachiyuki, and O. Yamase. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 75(1-2):171–178, 2003.
- [126] J. Bekker, V. Alberts, and M. J. Witcomb. *Thin Solid Films*, 387(1-2):40–43, 2001.
- [127] S. F. Chichibu, M. Sugiyama, M. Ohbasami, A. Hayakawa, T. Mizutani, H. Nakanishi, T. Negami, and T. Wada. *J. Cryst. Growth*, 243(3-4):404–409, 2002.
- [128] M. Sugiyama, A. Umezawa, T. Yasuniwa, A. Miyama, H. Nakanishi, and S. F. Chichibu. *Thin Solid Films*, 517(7):2175–2177, 2009.
- [129] V. Alberts, J. H. Schon, and E. Bucher. *J. Appl. Phys.*, 84(12):6881–6885, 1998.
- [130] F. Karg, V. Probst, H. Harms, J. Rimmasch, W. Riedl, J. Kotschy, J. Holz, R. Treichler, O. Eibl, A. Mitwalsky, and A. Kiendl. *Conference Record 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 441–446, 1993.
- [131] G. D. Mooney, A. M. Hermann, J. R. Tuttle, D. S. Albin, and R. Noufi. *Appl. Phys. Lett.*, 58(23):2678–2680, 1991.
- [132] M. E. Beck and M. Cocivera. *J. Mater. Sci.*, 32(4):937–940, 1997.
- [133] T. Nakada, R. Onishi, and A. Kunioka. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 35(1-4):209–214, 1994.
- [134] R. Caballero and C. Guillen. *Thin Solid Films*, 431-432:200–204, 2003.
- [135] T. Pisarkiewicz and H. Jankowski. *Vacuum*, 70(2-3):435–438, 2003.
- [136] J. López-García and C. Guillén. In *Proc. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, page 3BV5.4, Milán, Italy, 2007.

- [137] S. N. Kundu, M. Basu, S. Chaudhuri, and A. K. Pal. *Thin Solid Films*, 339(1-2):44–50, 1999.
- [138] V. M. Zhuse, V. M. Sergeeva, and E. L. Shtrum. *Soviet Physics Technology Physics*, 3: 1925, 1958.
- [139] G. D. Boyd, F. G. Storz, J. H. McFee, and H. M. Kasper. *QE* 8(12):900–&, 1972.
- [140] N. Romeo. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19(3):5–13, 1980.
- [141] R. S. Feigelson and R. K. Route. *Opt. Eng.*, 26(2):113–119, 1987.
- [142] R. J. Martín-Palma, A. Redondo-Cubero, R. Gago, J. V. Ryan, and C. G. Pantano. *J. Anal. At. Spectrom.*, 23(7):981–984, 2008.
- [143] R. J. Martín-Palma, J. V. Ryan, and C. G. Pantano. *J. Vac. Sci. Technol., A*, 25(3): 587–591, 2007.
- [144] A. Ganjoo, H. Jain, C. Yu, R. Song, J. V. Ryan, J. Irudayaraj, Y. J. Ding, and C. G. Pantano. *J. Non-Cryst. Solids*, 352(6-7):584–588, 2006.
- [145] R. J. Martín-Palma, J. V. Ryan, and C. G. Pantano. *J. Appl. Phys.*, 101(8), 2007.
- [146] N. Dietz and F. L. Madarasz. *Mater. Sci. Eng. B: Sol. Stat. Mater. Adv. Tech.*, 97(2): 182–195, 2003.
- [147] C. X. Yu, A. Ganjoo, H. Jain, C. G. Pantano, and J. Irudayaraj. *Analytical Chemistry*, 78 (8):2500–2506, 2006.
- [148] N. I. Afanasyeva, S. F. Kolyakov, S. G. Artjushenko, V. V. Sokolov, and G. A. Frank. volume 3250 of *Proc. Optical Biopsy II*, pages 140–147, 1998.
- [149] V. G. Ta’eed, N. J. Baker, L. B. Fu, K. Finsterbusch, M. R. E. Lamont, D. J. Moss, H. C. Nguyen, B. J. Eggleton, D. Y. Choi, S. Madden, and B. Luther-Davies. *Optics Express*, 15(15):9205–9221, 2007.
- [150] J. P. Laurenti. *J. Appl. Phys.*, 56(9):2479–2486, 1984.
- [151] I. V. Bodnar. *Inorg. Mater.*, 30(9):1056–1058, 1994.
- [152] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson. *J. Appl. Phys.*, 25(5):676–677, 1954.
- [153] K.V. Shalíмова. *Física de semiconductores*. MIR, Moscú, 1975.

- [154] E. Bucher. *Appl. Phys.*, 17(1):1–26, 1978.
- [155] S. M. Sze and K. Ng. Kwok. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, New York, 1969.
- [156] M.A. Green. *Solar Cells- Operating Principles, Technology and System Applications*. Prentice-hall, Englewood Cliffs, NJ, 1982.
- [157] S. Wagner, J. L. Shay, Migliora.P, and H. M. Kasper. *Appl. Phys. Lett.*, 25(8):434–435, 1974.
- [158] R. A. Mickelsen and W.S. Chen. In *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 800–804, 1981.
- [159] K. L. Chopra, P. D. Paulson, and V. Dutta. *Prog. Photovoltaics*, 12(2-3):69–92, 2004.
- [160] J. Hedstrom, H. Ohlsen, M. Bodegard, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, and H. W. Schock. pages 364–371, 1993.
- [161] S. H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger. *J. Appl. Phys.*, 85(10):7214–7218, 1999.
- [162] R. Caballero. *Estudio de láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ crecidas mediante selenización de precursores metálicos evaporados secuencialmente para su aplicación en células solares fotovoltaicas*. PhD thesis, Universidad Autónoma de Madrid, 2004.
- [163] R. W. Birkmire. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 65(1-4):17–28, 2001.
- [164] M. A. Contreras, M. J. Romero, and R. Noufi. *Thin Solid Films*, 511-512:51–54, 2006.
- [165] W. N. Shafarman, R. Klenk, and B. E. McCandless. *J. Appl. Phys.*, 79(9):7324–7328, 1996.
- [166] U. Rau, M. Schmidt, A. Jasenek, G. Hanna, and H. W. Schock. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 67(1-4):137–143, 2001.
- [167] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta. *Prog. Photovoltaics*, 17(5):320–326, 2009.
- [168] S. Shirakata, S. Chichibu, S. Matsumoto, and S. Isomura. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, 32(2A):L167–L169, 1993.
- [169] M. W. Haimbodi, E. Gourmelon, P. D. Paulson, R. W. Birkmire, and W. N. Shafarman. In *Conference Record 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 454–457, 2000.

- [170] P. D. Paulson, M. W. Haimbodi, S. Marsillac, R. W. Birkmire, and W. N. Shafarman. *J. Appl. Phys.*, 91(12):10153–10156, 2002.
- [171] D. L. Young, J. Keane, A. Duda, J. A. M. AbuShama, C. L. Perkins, M. Romero, and R. Noufi. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 11(8):535–541, 2003.
- [172] S. Seeger and K. Ellmer. *Thin Solid Films*, 517(10):3143–3147, 2009.
- [173] A. Devos. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 13(5):839–846, 1980.
- [174] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya. *Thin Solid Films*, 102(1):1–46, 1983.
- [175] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, and K. L. Chopra. *Appl. Phys. Lett.*, 49(7):394–396, 1986.
- [176] C. G. Granqvist. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 91:1529–1598, 2007.
- [177] J. R. Bellingham, W. A. Phillips, and C. J. Adkins. *J. Mater. Sci. Lett.*, 11(5):263–265, 1992.
- [178] T. Nakada. *Thin Solid Films*, 480-481:419–425, 2005.
- [179] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, and T. Mise. *Sol. Energy*, 77(6):739–747, 2004.
- [180] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, and D. Ohmori. *Proc. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vols a-C*, pages 2880–2884, 2003.
- [181] T. Nakada, Y. Hirabayashi, and T. Tokado. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, 41(11A):L1209–L1211, 2002.
- [182] S. Nishiwaki, S. Siebentritt, P. Walk, and M. C. Lux-Steiner. *Prog. Photovoltaics*, 11(4):243–248, 2003.
- [183] T. Tokado and T. Nakada. *Proc. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vols a-C*, pages 539–542, 2003.
- [184] D. L. Young, J. Abushama, R. Noufi, X. N. Li, J. Keane, T. A. Gessert, J. S. Ward, M. Contreras, M. Symko-Davies, and T. J. Coutts. In *Conference Record 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 608–611, 2002.
- [185] L. M. Woods, A. Kalla, D. Gonzalez, and R. Ribelin. *Mater. Sci. Eng. B: Sol. Stat. Mater. Adv. Tech.*, 116(3):297–302, 2005.

- [186] T. Dullweber, U. Rau, M. A. Contreras, R. Noufi, and H. W. Schock. volume 47 of *IEEE Trans. Elect. Devices*, pages 2249–2254, 2000.
- [187] J. M. Albella. *Láminas Delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003, Madrid.
- [188] V. Alberts, M. Chenene, O. Schenker, and E. Bucher. *J. Mater. Sci.:Mater. Electron.*, 11(4):285–290, 2000.
- [189] K. T. R. Reddy, I. Forbes, R. W. Miles, M. J. Carter, and P. K. Dutta. *Mater. Lett.*, 37(1-2):57–62, 1998.
- [190] F. O. Adurodija, M. J. Carter, and R. Hill. *IEEE 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion and Conference Record 24th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Vols I and II*, pages 186–189, 1994.
- [191] M. Kaelin F. Kurdesau. *Mater. Sci. Forum*, 480-481:243–249, 2005.
- [192] S. Jost, F. Hergert, R. Hock, M. Purwins, and R. Enderle. *Phys. Status Solidi A*, 203(11):2581–2587, 2006.
- [193] F. J. Haug, D. Rudmann, H. Zogg, and A. N. Tiwari. *Thin Solid Films*, 431:431–435, 2003.
- [194] M. Bodegård, K. Granath, and L. Stolt. *Thin Solid Films*, 361-362:9–16, 2000.
- [195] K. Granath, M. Bodegård, and L. Stolt. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 60(3):279–293, 2000.
- [196] A. Rockett. *Thin Solid Films*, 480-481:2–7, 2005.
- [197] M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schäffler, T. Walter, and H.W. Schock. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 41-42:335–343, 1996.
- [198] T. Satoh, Y. Hashimoto, S. Shimakawa, S. Hayashi, and T. Negami. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 75(1-2):65–71, 2003.
- [199] D. Rudmann, D. Bremaud, A.F. da Cunha, G. Bilger, A. Strohm, M. Kaelin, H. Zogg, and A.N. Tiwari. *Thin Solid Films*, 480-481:55–60, 2005.
- [200] D. Rudmann, D. Bremaud, H. Zogg, and A. N. Tiwari. *J. Appl. Phys.*, 97(8):084903, 2005.
- [201] B. Munir, R. Wibowo, E. S. Lee, and K. H. Kim. In *Advances in Nanomaterials and Processing, Pts 1 and 2*, volume 124-126 of *Solid State Phenomena*, pages 931–934. 2007. 1-2.

- [202] C.L. Extrom and et al. In *MRS Proceedings, Spring Meeting, San Francisco*, volume 1165, pages pp. M03–05, 2009.
- [203] C. Guillén and J. Herrero. *Thin Solid Films*, 510(1-2):260–264, 2006.
- [204] C. Guillén and J. Herrero. *Vacuum*, 82(6):668–672, 2008.
- [205] Y. Ogawa, A. JagerWaldau, T. H. Hua, Y. Hashimoto, and K. Ito. *Appl. Surf. Sci.*, 92: 232–236, 1996.
- [206] *Manual de instalación, operación y mantenimiento Dektak 8, sección 1.*
- [207] L. S. Birks and H. Friedman. *J. Appl. Phys.*, 17(8):687–691, 1946.
- [208] W. N. Shafarman, S. Marsillac, T. Minemoto, P. D. Paulson, and R. Birkmire. In *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vols a-C*, volume a-c, pages 2869–2873, 2003.
- [209] E. Halgand, J. C. Bernede, S. Marsillac, and J. Kessler. *Thin Solid Films*, 480:443–446, 2005.
- [210] *Joint Committee on Powder Diffraction standards (JCPDS), International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA.*
- [211] R. E. Denton, S. G. Tomlin, and R. D. Campbell. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 5(4):852, 1972.
- [212] S. G. Tomlin. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 5(4):847–&, 1972.
- [213] O. S. Heavens. *Optical Properties of Thin Solid Films*. Dover, New York, 1965.
- [214] G. A. N. Connell and A. Lewis. *Phys. Status Solidi B*, 60(1):291–298, 1973.
- [215] P. Blood and J. W. Orton. *Reports Prog. Physics*, 41(2):157–257, 1978.
- [216] R.F. Bunshah. *Deposition technologies for films and coatings*. Noyes publications, New Jersey, 1982.
- [217] B. M. Basol, V. K. Kapur, A. Halani, and C. Leidholm. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 29(2):163–173, 1993.
- [218] C. Guillén and J. Herrero. *Thin Solid Films*, 387(1-2):57–59, 2001.
- [219] B. Haba, C. W. Bates, B. Brown, Z. Ndlela, and G. Smestad. *Thin Solid Films*, 159: L53–L56, 1988.

- [220] M. A. Contreras, B. Egaas, D. King, A. Swartzlander, and T. Dullweber. *Thin Solid Films*, 361-362:167–171, 2000.
- [221] S. I. Castañeda and F. Rueda. *Thin Solid Films*, 361-362:145–149, 2000.
- [222] V. Alberts and F. D. Dejene. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35(16):2021–2025, 2002.
- [223] S. Zweigart, S. M. Sun, G. Bilger, and H. W. Schock. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 41-42: 219–229, 1996.
- [224] F. Jiang and J. Feng. *Thin Solid Films*, 515(4):1950–1955, 2006.
- [225] J. R. Tuttle, D. Albin, R. J. Matson, and R. Noufi. *J. Appl. Phys.*, 66(9):4408–4417, 1989.
- [226] K. Benchouk, O. El Moetar, S. Marsillac, J. C. Bernede, J. Pouzet, and A. Khelil. *Synthetic Metals*, 103(1-3):2644–2645, 1999.
- [227] Y. B. K. Reddy and V. S. Raja. *Mater. Chem. Phys.*, 100(1):152–157, 2006.
- [228] C. M. Joseph and C. S. Menon. *Solid State Phenomena*, 55:226–229, 1997.
- [229] G. Zoppi, I. Forbes, P. Nasikkar, and R. W. Miles. In *Thin-Film Compound Semiconductor Photovoltaics - 2007*, volume 1012 of *MRS Proceedings*, pages 349–354, 2007.
- [230] D. Dwyer, I. Repins, H. Efstathiadis, and P. Haldar. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 94(3): 598–605, 2010.
- [231] W. K. Kim, E. A. Payzant, S. Yoon, and T. J. Anderson. *J. Cryst. Growth*, 294(2):231–235, 2006.
- [232] W. K. Kim, E. A. Payzant, T. J. Anderson, and O. D. Crisalle. *Thin Solid Films*, 515(15): 5837–5842, 2007.
- [233] E. Halgand, J.C. Bernède, S. Marsillac, and J. Kessler. *Thin Solid Films*, 480-481:443–446, 2005.
- [234] P. Menna, A. Parretta, M. Pellegrino, L. Quercia, and M. L. Addonizio. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 35(1-4):165–170, 1994.
- [235] S. Chichibu, T. Mizutani, K. Murakami, T. Shioda, T. Kurafuji, H. Nakanishi, S. Niki, P. J. Fons, and A. Yamada. *J. Appl. Phys.*, 83(7):3678–3689, 1998.

- [236] A. Rockett, F. Abou-Elfotouh, D. Albin, M. Bode, J. Ermer, R. Klenk, T. Lommasson, T.W.F. Russell, R.D. Tomlinson, J. Tuttle, L. Stolt, T. Walter, and T.M. Peterson. *Thin Solid Films*, 237(1-2):1–11, 1994.
- [237] S. Marsillac, J. C. Bernede, C. ElMoctar, and J. Pouzet. *Mater. Sci. Eng. B: Sol. Stat. Mater. Adv. Tech.*, 45(1-3):69–75, 1997.
- [238] A. Rockett, K. Granath, S. Asher, M. M. Al Jassim, F. Hasoon, R. Matson, B. Basol, V. Kapur, J. S. Britt, T. Gillespie, and C. Marshall. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 59(3):255–264, 1999.
- [239] F. J. Haug, D. Rudmann, G. Bilger, H. Zogg, and A. N. Tiwari. *Thin Solid Films*, 403-404:293–296, 2002.
- [240] J López-García and C. Guillén. enviado a *J. Cryst. Growth* 2010.
- [241] J. López-García, C. Maffiotte, and C. Guillén. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 94(7):1263–1269, 2010.
- [242] C. Guillén and J. Herrero. *Vacuum*, 84(7):924–929, 2010.
- [243] Hunger R., Fons P., Iwata K., Yamada A., Matsubara K., Niki S., Nakahara K., and Takasu H. In *MRS Symposium Proceedings, Spring Meeting, San Francisco*, volume 668, pages pp. H8.21.1–8.21.6. Material Research Society, 2001.
- [244] T. Nakada. In *MRS Proceedings, Spring Meeting, San Francisco*, volume 668, pages pp. H7.1.1–7.1.9, 2001.
- [245] S. Marsillac, K. Benchouk, C. ElMoctar, J. C. Bernede, J. Pouzet, A. Khellil, and M. Jamali. *J. Phys. III*, 7(11):2165–2169, 1997.
- [246] J. H. Yun, R. B. V. Chalapathy, S. J. Ahn, J. C. Lee, J. Song, and K. H. Yoon. In *Conference Record 4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vols 1 and 2*, pages 579–581, 2006.
- [247] S. Yamada, K. Tanaka, T. Minemoto, and H. Takakura. *J. Cryst. Growth*, 311(3):731–734, 2009.
- [248] M. S. Sadigov, M. Ozkan, E. Bacaksiz, M. Altunbas, and A. I. Kopya. *J. Mater. Sci.*, 34(18):4579–4584, 1999.
- [249] S. M. Firoz Hasan, L. Quadir, Kh. S. Begum, M. A. Subhan, and Kh. M. Mannan. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 58(4):349–360, 1999.

- [250] K. Bindu, C. Sudha Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe, and Y. Kashiwaba. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 79(1):67–79, 2003.
- [251] F. Kurdesau, M. Kaelin, V. B. Zalesski, V. I. Kovalewsky, V. F. Gremenok, E. P. Zaretskaya, and A. N. Tiwari. *Thin Solid Films*, 451-452:245–249, 2004.
- [252] J. C. Bernede, S. Marsillac, C. O. E. Moctar, K. B. Chouk, and A. Khelil. *J. Mater. Sci.*, 36(1):87–92, 2001.
- [253] S. H. Wei and A. Zunger. *J. Appl. Phys.*, 78(6):3846, 1995.
- [254] W. Gebicki, M. Igalson, W. Zajac, and R. Trykozko. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 23(7):964–965, 1990.
- [255] A. Rockett, F. Abouelfotouh, D. Albin, M. Bode, J. Ermer, R. Klenk, T. Lommasson, T. W. F. Russell, R. D. Tomlinson, J. Tuttle, L. Stolt, T. Walter, and T. M. Peterson. *Thin Solid Films*, 237(1-2):1–11, 1994.
- [256] D. Fischer, T. Dylla, N. Meyer, M. E. Beck, A. Jäger-Waldau, and M. Ch. Lux-Steiner. *Thin Solid Films*, 387(1-2):63–66, 2001.
- [257] G. A. Medvedkin, E. I. Terukov, Y. Hasegawa, K. Hirose, and K. Sato. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 75(1-2):127–133, 2003.
- [258] S. C. Park, S. H. Kwon, J. S. Song, and B. T. Ahn. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 50(1-4):43–49, 1998.
- [259] G. Masse, K. Guenoun, K. Djessas, and F. Guastavino. *Thin Solid Films*, 293(1-2):45–51, 1997.

